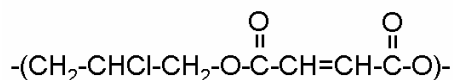


习题 1A

1-1 下面的聚酯有哪些可能的空间异构体？

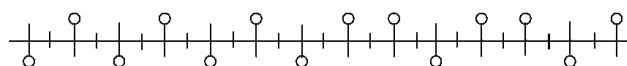


1-2 异戊二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 聚合时可以生成哪些异构体？

1-3 聚合物手册中关于三种间规聚丙烯的下列描述中 r% 和 rrrr% 是什么意思？

% r	% rrrr	% crystallinity	density
91.4	76.5	21	0.87
91.9	78.0	22	0.87
96.5	91.1	29	0.89

1-4 计算以下分子链片段的 rr% 及 rrrr%



1-5 指出下列聚合物在常温下哪些是结晶聚合物，哪些是无定形的：聚乙烯，等规聚丙烯，PET，等规聚苯乙烯，无规聚苯乙烯，聚乙烯醇；聚醋酸乙烯酯，乙/丙 50/50 无规共聚物，乙/丙 98/2 无规共聚物

1-6 对聚乙烯进行氯化，氯原子无规取代氢原子。低氯含量时会使软化点降低，高氯含量又会使软化点升高，解释原因。

1-7 丁烯-1($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$)聚合可得到哪些异构体？哪一种结晶性最差？

氯丁烯($\text{CH}_2=\text{CClH}=\text{CH}_2$)聚合可得到哪些异构体？哪一种结晶性最好？

1-8 将顺式聚异戊二烯完全氢后将得到什么聚合物，能否结晶？

1-9 以聚丁二烯为主链、聚苯乙烯为支链构成一接枝共聚物，这种物质的名称是什么？

1-10 写出 PMMA 的头头结构与头尾结构。

1-11 聚醋酸乙烯酯完全水解将得到什么聚合物？部分水解将得到什么聚合物？

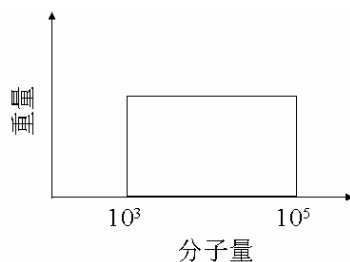
1-12 结晶或无定形对聚合物的性能有何影响？

1-13 教师将苯乙烯与丙烯酸正丁酯按 1/1 摩尔比共聚，同学甲认为得到了交替共聚物，同学乙说得到的是无规共聚物，而同学丙认为合成了嵌段共聚物，请你设计实验为他们做出评判。

习题 1B

1-14 三个单分散聚苯乙烯样品混合：分子量 10000 的 1g，分子量 50000 的 2g，分子量 100000 的 2g。求混合物的数均、重均及 Z 均分子量。

1-15 一聚合物具有下图中的分子量分布，求其数均、重均及 Z 均分子量。



1-16 聚合物A和B等重量混合，求混合物的 M_w 与 M_n 。A: $M_n=35000$, $M_w=90000$; B: $M_n=150000$, $M_w=300000$

1-17 用硬脂酸钙($\text{Ca}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3)_2$)作为PVC加工润滑剂。含 2wt%硬脂酸钙的PVC体系的 $M_n=9000\text{mol/g}$ ，求纯PVC的 M_n 。

1-18 纯纤维素的经验式为 $\text{CH}_{1.67}\text{O}_{0.83}$ ，平均分子量为 $1.46 \times 10^5 \text{ mol/g}$ 。采用分子量为 $2.7 \times 10^4 \text{ mol/g}$ 的单分散聚丙烯腈在其上接枝，产物元素分析的结果为氮含量 7.13wt%，求每根纤维素分子链上接枝的丙烯腈链数。

1-19 端基分析得知尼龙 6 中 $-\text{NH}_2$ 含量为 $4.45 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ ，求其平均聚合度。

1-20 将 50g聚合物样品分成六个级分，测定各级分的数均分子量 M_n 如下：

级分号	重量(g)	M_n
1	1.5	2000
2	5.5	5000
3	22.0	100000
4	12.0	200000
5	4.5	500000
6	1.5	1000000

假定每级分是单分散的，求 M_n 与 M_w 。

1-21 某种聚合物的重量分布函数为： $w_x = kx^2$ ， $x = 1, 2, 3, 4$ ，求数均聚合度 x_n ，重均聚合度 x_w 。

1-22 聚合物混合物由三个样品组成，计算混合物的 M_n 与 M_w 。

样品号	M_n	M_w	重量(g)
A	1.2×10^5	4.5×10^5	200
B	5.6×10^5	8.9×10^5	200
C	10.0×10^5	10.0×10^5	100

习题 2A

2-1 某聚 α -烯烃的平均聚合度为 500，均方末端距为 165nm^2 ，试求：

- (1) Flory 特征比 C_∞ ；
- (2) Kuhn 长度 b ；
- (3) 每个大分子平均包含的 Kuhn 单元 z ；
- (4) 每个 Kuhn 单元包含的重复结构单元数。

2-2 今有大分子链 a 、 b ，分别含有 p 、 q 个自由连接的链段，链段长度均为 L ，现将 b 分子接枝到 a 分子的正中。求从 a 分子的一端 A 到此支化分子的另一端 A' 及 B 的均方末端距。

2-3 今有大分子链 a 含有 p 个长度为 L 的链段，大分子链含有 q 个长度为 M 的链段，均为自由连接链。现将 b 分子接枝到 a 分子的正中。求从 AB 链的均方末端距。

2-4 为什么聚合物在本体态的回转半径与 θ 溶剂中相同而不同于其它溶剂中的值？

2-5 求 $M=10^7\text{g/mol}$ 的聚乙烯在 140°C 的均方末端距。

2-6 证明自由连接链最可几末端距为 $(2nl^2/3)^{1/2}$ 。

2-7 计算 1000 个下列重复单元组成的聚合物的伸展长度(忽略端基影响)：

(a) $-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})-$ (b) $-(\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O})-$ (c) $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ (d) $-(\text{CH}_2-\text{O})-$

2-8 计算分子量为 1×10^5 的聚苯乙烯($C_\infty=9.85$)的 Kuhn 长度。

2-9 自由连接链 A 含 x 个长度为 l_a 的链段，B 含 y 个长度为 l_b 的链段，两根链末端对接，求此结合链的均方末端距。

2-10 聚合物稀溶液以 η_{sp}/c 对 c 作图得到直线，截距为 $1.50\text{cm}^3/\text{g}$ ，斜率为 $0.9\text{cm}^6/\text{g}^2$ ，求此聚合物/溶剂对的 Huggins 常数。

2-11 聚苯乙烯在 25°C 四氢呋喃中 Mark-Houwink 常数为 $k=6.82 \times 10^{-3}\text{cm}^3/\text{g}$ ， $\alpha=0.766$ ，相同溶剂中 PMMA 具有 $[\eta]=1.28 \times 10^{-2} M_\eta^{0.69}(\text{cm}^3/\text{g})$ 。利用以上数据构造以聚苯乙烯为标准样品的、PMMA 的 GPC 校正曲线。

2-12 PMMA 的氯仿溶液相对流经时间如下表。(a) 作图求 $[\eta]$ (b) 求 M_η
 $([\eta]=3.4 \times 10^{-5} M_\eta^{0.80} \text{ (dl/g)})$ 。

浓度(g/dl)	t/t ₀
0.2	1.290
0.4	1.632
0.6	2.026

2-13 两个单分散聚苯乙烯样品等重量混合，分子量分为 39000 和 292000。求混合物在 25°C 苯中的特性粘度。Mark-Houwink 常数为 $k=9.18 \times 10^{-3} \text{ mL/g}$ ， $\alpha=0.74$ 。

2-14 在 308K 的四氢呋喃中，聚苯乙烯的 $K=1.258 \times 10^{-5}$ ， $\alpha=0.716$ ；聚氯乙烯的 $K=1.556 \times 10^{-5}$ ， $\alpha=0.690$ 。聚苯乙烯的一个标准样品的分子量为 1.940×10^5 ，与此样品保留时间相同的聚氯乙烯级分的分子量是多少？

2-15 聚苯乙烯的甲苯溶液在 30°C 的粘度数据如下：

c (g/dL)	t (s)
0	65.8
0.54	101.2
1.08	144.3
1.62	194.6
2.16	257.0

(a) 作图求聚苯乙烯的特性粘度及 Huggins 常数 k_H ；(b) Mark-Houwink 常数为 $\alpha=0.725$ ， $K=1.1 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ 。求聚苯乙烯的分子量。

2-16 分子量为 50000 的聚苯乙烯单分散样品在 25°C 甲苯中的淋洗体积为 100mL，求相同条件下相同淋洗体积的 PMMA 的分子量。已知 K 、 α 值为：PS: $7.54 \times 10^{-3} \text{ mL}$ ，0.783；PMMA: $8.12 \times 10^{-3} \text{ mL}$ ，0.71。

2-17 醋酸纤维素的二氧六环溶液用小角光散射测定数据如下：

$c \times 10^3 \text{ (g/mL)}$	$R(\theta) \times 10^5 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
0.5034	0.239
1.0068	0.440
1.5102	0.606
2.0136	0.790

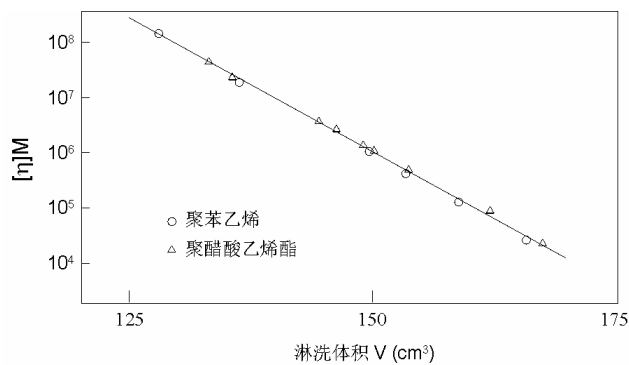
2.5170	0.902
--------	-------

已知二氧六环的折光指数 $n_0=1.4199$ ，醋酸纤维素在二氧六环中的折光指数增率为 $dn/dc=6.297\times10^{-2}\text{cm}^3/\text{g}$ ，入射光波长 $\lambda=632.8\text{nm}$ ，求重均分子量及第二维利系数。

2-18 用两种合成方法得到同一种聚合物，但分子量不同，分别为 M_A 和 M_B ，特性粘度分别为 $[\eta]_A$ 和 $[\eta]_B$ ，建立一个方程描述这两种聚合物的共混物的特性粘度与共混组成间的关系。

2-19 在溶液中进行活性聚合，得到分子量为 100000g/mol 的聚合物 A，然后加入单体 B。后续的反应可能为继续活性聚合得到嵌段聚合物，也可能得到 A、B 两种聚合物的共混物。B 的均聚物分子量估计为 15000g/mol 。将产物用 GPC 进行鉴定，画出以下三种可能的 GPC 谱图：(a)产物全为嵌段共聚物；(b)B 单体一半构成嵌段共聚物一半形成均聚物；(c)产物全为共混物。

2-20 合成了一种新聚合物，测得其特性粘度为 5.5mL/g ，GPC测定的淋洗体积为 160cm^3 。利用下列普适校正曲线计算其分子量。



习题 2B

2-21 格子中有 100 个格位。计算(a) 10 个溶质分子在其中的摆放方式数。(b)含 10 个单元分子链的摆放方式数。

2-21 计算(1)100个黑球和100个白球(2) 10个由10个黑球组成的分子链和100个白球(3) 10个由10个黑球组成的分子链和10个由10个白球组成的分子链的混合熵。

2-22 将一摩尔 $M=2\times10^5\text{g/mol}$ 的聚苯乙烯与 10m^3 的甲苯在 298K 混合，求混合自由能。已知聚苯乙烯的密度为 1.06g/cm^3 ，在甲苯中的 χ 值为 0.37。

2-23 重叠浓度对分子量有何依赖性？

2-24 分子量高于多少的聚氯乙烯不能气化？ $\delta=19.6(\text{J/cm}^3)^{1/2}$ ，密度= 1.36g/cm^3 。

2-25 测得三己酸纤维素在二甲基甲酰胺中的 θ 温度为 41°C ，并测得单位浓度的渗透压 $\pi/c=18.8\text{Pa}/(\text{g/L})$ ，求三己酸纤维素的分子量。

2-26 一聚合物溶液在 25°C 的渗透压如下：

c (g/L)	π (cm 溶剂)
3.2	0.70
6.6	1.82
10	3.10
14	5.44
19	9.30

溶剂密度为 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 。(a)以 π/RTc 对浓度 c 作图；(b)计算聚合物的分子量及第二维利系数。

2-27 同一聚合物样品在渗透压测定中以 π/cRT 对 c 作图得到截距 $1/M$ ，在光散射测定中以 $Hc/R_{\theta=0}$ 对 c 作图也得到截距 $1/M$ ，(a)两个 $1/M$ 是否相同？(b) 两个斜率是否相同？

2-28 A、B 两种聚合物在 27°C 的渗透压如下：

$C_A(\text{g/L})$	渗透压 π_A , cm溶剂	$C_B(\text{g/L})$	渗透压 π_B , cm溶剂
3.20	0.70		
6.60	1.82	4.0	1.60
10.0	3.10	9.0.0	4.44
14.0	5.44	14.0	8.95
19.0	9.30	18.0	13.01

溶剂密度为 0.85，两种聚合物密度均为 1.15。

(a)计算两种聚合物的 M_n 及第二维利系数。

(b)求A:B=25:75(wt)混合物的 M_n 。

(c)假定A、B两种聚合物的 M_w/M_n 均为 2.0，求上述混合物的 M_w/M_n 。

2-29 从正则溶液模型导出旋节浓度的表达式。

习题 2C

2-30 某硫化橡胶的摩尔质量 $M_c= 5000$ ，密度 $\rho=1.0\text{Mg}/\text{m}^3$ ，现于 $T=300\text{K}$ 时将其拉伸一倍，求试样的回缩应力 σ 与弹性模量 E 。

2-31 密度为 0.95Mg/m^3 的理想弹性体，起始平均分子量为 105，交联后交联点间的分子量 M_c 为 5×10^3 ，无交联缺陷，只考虑链末端校正，求其室温(300K)下的剪切模量。

2-32 橡胶带截面积为 10mm^2 ，使用 10N 外力可在 300K 产生 100% 的伸长。求单位体积中的网链数(Boltzmann 常数 $k=1.38 \times 10^{-23}\text{J/K}$)。

2-33 橡胶带初始截面积为 $15\text{mm} \times 1.5\text{mm}$ ，用 10N 外力在 300K 拉至初始长度的 3 倍。设橡胶密度为 0.9g/cm^3 ，求平均网链分子量。

2-34 一根 $1 \times 1 \times 10\text{cm}^3$ 的橡胶带在 $1.5 \times 10^4\text{Pa}$ 的应力下在 25°C 下拉伸到 25cm 长。

- (a) 设网络官能度为 4，求交联点密度。
- (b) 在 25°C 下拉伸到 15cm 长时应力为多少？
- (c) 在 100°C 下拉伸到 25cm 长时应力为多少？

2-35 一硫化天然橡胶在甲苯中溶胀到原体积的 5 倍。求溶胀前 25°C 下的模量。已知 $\chi=0.39$ ，甲苯的摩尔体积为 $106.3\text{cm}^3/\text{mol}$ 。

2-36 一根 $1 \times 1 \times 10\text{cm}^3$ 的橡胶带的杨氏模量为 $3 \times 10^4\text{Pa}$ ，其剪切模量为多少？在 100°C 下拉伸到 25cm 长所需应力为多少？

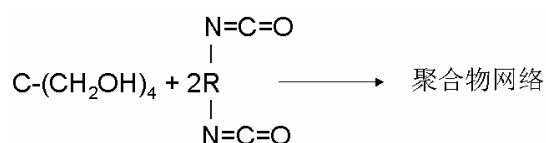
2-37 两根长度为 10cm 橡胶的橡胶带被首尾相接在一起并固定在 40cm 的总长。让 A 带处于 25°C 而 B 带处于 150°C ，求 B 带的长度。

2-38 SBR 橡胶中苯乙烯含量为 0.98mol%，交联前 $M_n=100000$ 。交联后密度为 0.98g/cm^3 求 25°C 下 100% 拉伸应力及低拉伸时的模量。(a) 网链分子量为 10000；(b) 网链分子量为 5000。

2-39 一理想橡胶于 27°C 在一定应力作用下伸展到原长的 1.10 倍。10 天后伸长不变情况下 127°C 的应力只剩 10MPa。如果最初橡胶中交联密度为每单位体积 0.015mol，求 10 天后的交联密度。

2-40 交联聚氧化丙烯 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})-$ 中交联点间距为 5000 主链原子，密度为 1.20g/cm^3 。今有一溶剂，密度为 0.80g/cm^3 ，分子量为 102， $\chi=0.40$ 。求聚合物在该溶剂中溶胀后的密度。

2-41 季戊四醇 1mol 与异氰酸酯 2mol 作用生成网络聚合物。



密度为 1.05g/cm^3 。元素分析得知氮含量为 2.10g/L。将 1.00cm^3 的这种聚合物用氯苯(密

度 1.10g/cm^3 ，分子量 112.5)溶胀至平衡。已知聚合物/溶剂间作用参数 $\chi=0.43$ ，求最后溶胀体积。

2-42 交联聚氧化丙烯 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})-$ 中交联点间距为 3000 个主链原子，密度为 1.20g/cm^3 。今有一溶剂，密度为 0.80g/cm^3 ，分子量为 102， $\chi=0.40$ 。求聚合物形成的平衡溶胀网络的密度。

习题 3A

3-1 根据下列数据求分子量无穷大聚合物的 T_g 。

$T_g(\text{K})$	182	278	354	361	362	369.5	375.5
$M(\text{g/mol})$	500	1000	4000	5000	6000	10000	20000

3-2 聚苯乙烯的 $T_g=100^\circ\text{C}$ ，聚丁二烯(视为均聚物)的 $T_g=-70^\circ\text{C}$ ，欲得到 T_g 为 -55°C 的丁苯橡胶，苯乙烯含量应为多少wt%？

3-3 聚氯乙烯的 $T_g=356\text{K}$ ，增塑剂的 $T_g=188\text{K}$ ，求将PVC的 T_g 降至 30°C 所用增塑剂的质量分数。

3-4 由式(3-36)的Taylor-Gordon公式，(a)证明 $(T_{g1}-T_g)w_1/w_2=k(T_g-T_{g2})$

(b)下表为PMMA(1)与环氧树脂(2)共混物的数据，利用表中数据以 $[(T_{g1}-T_g)w_1/w_2]$ 对 (T_g-T_{g2}) 作图求出k值。 $T_{g1}=113^\circ\text{C}$ ， $T_{g2}=-19^\circ\text{C}$ 。

w_2	$T_g, ^\circ\text{C}$
0.000	113
0.200	52
0.300	42
0.430	11
0.700	-3
1.000	-19

3-5 单体 A 均聚物的玻璃化温度为 60°C ，A 和 B 的交替共聚物的玻璃化温度为 -30°C ，求 B 单体均聚物的玻璃化温度。

3-6 苯乙烯均聚物的 T_g 为 100°C ，苯乙烯/丁二烯(25/75w/w)共聚物的 T_g 为 -60°C ，苯乙烯/丁二烯(75/25w/w)共聚物的 T_g 为 28°C ，醋酸乙烯酯均聚物的 T_g 为 28°C 。求丁二烯/醋酸乙烯酯(50/50w/w)共聚物的 T_g 。假设共聚物的 T_g 符合Gorden-Taylor方程，且含丁二烯的共聚物k值均相同。

习题 3B

3-7 在三元件模型上突加应力时瞬时应变为 0.002, 1000s 后应变为 0.004, 长时间后应变趋向 0.006。求推迟时间 τ 。

3-8 一聚合物应力松弛模量在 $t=0$ 时为 2.0GPa, $t=10^4$ s时为 1.0GPa, 求该聚合物突加应力 100MPa后 1000s时的应变。

3-9 一聚合物样品可用 Kelvin 模型描述, 其弹簧模量为 1MPa, 粘壶粘度为 100Pa.s, 计算下列条件下的伸长: (a) $t=0$ 时刻加载荷 0.1kg, $t=40$ s 时除去载荷, $t=80$ s 时重新施加载荷 0.1kg, $t=120$ 时再除去载荷, 求 $t=240$ s 时的伸长; (b) $t=0$ 时刻加载荷 0.1kg, $t=40$ s 时再加载荷 0.2kg, $t=200$ s 时完全除去载荷, 求 $t=80$ s 时的伸长。

3-10 Maxwell模型的弹簧模量为 10^8 Pa, 粘壶粘度为 10^{10} Pa.s。 $t=0$ 时刻施加应变 1%, $t=25$ s 时再加应变 2%, 计算 $t=50$ s时的应力。

3-11 利用四元件模型, 导出下列过程中应变与时间的函数关系:

$$t < 0 \quad \sigma = 0$$

$$0 \leq t < t_1 \quad \sigma = \sigma_0 \quad (\text{蠕变})$$

$$t_1 \leq t < t_2 \quad \sigma = 0 \quad (\text{蠕变回复})$$

3-12 一聚合物可用Maxwell模型描述。 10^3 Pa的张力施加 10s时, 所得最大长度为初始长度的 1.15 倍。去除应力 10s后, 长度变成初始长度的 1.10 倍。求该模型的松弛时间。

3-13 一个类 Maxwell 单元由一个普通粘壶和一根理想橡胶带构成。27°C 时受 1000Pa 的恒定应力, 3h 后应变为 $\epsilon=2.00$ 。在此刻去除应力, 永久应变为 0.750。现将此模型用于应力松弛实验, 在 127°C 固定应变为 1.5, 求初始应力。

3-14 一个SBR橡胶球的热容为 $C_p=1.83\text{kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$, 从 1 米的高度落下回弹到 60cm, 假定地板为理想弹性体, 问球的温度升高多少?

3-15 一线形无定形聚合物的玻璃化温度为 10°C, 25°C时其粘度为 6×10^7 Pa.s, 求其在 40°C 下的粘度。

3-16 聚苯乙烯的玻璃化温度为 100°C, 求其在 150°的平移因子 a_T 。(a)利用普适常数 C_1 与 C_2 ; (b) 利用报道的常数 $C_1=13.7$ 与 $C_2=50.0\text{K}$ 。

3-17 新合成一种热塑性聚合物, 140°C下的粘度为 10^5 Pa.s, 玻璃化温度为 $T_g=110^\circ\text{C}$,

(a)求这种聚合物在 160°C 下的粘度;

(b)如何降低该聚合物的粘度?

习题 3C

3-20 为什么流道越长出口膨胀程度越低?

3-21 一个塑料挤出机最适合 $2 \times 10^4 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 的熔体粘度, 某聚合物 $\text{DP}_w=700$ 在 145°C 符合这个粘度, 其 $T_g=75^\circ\text{C}$, 每链节两个主链原子。由于工作不慎, 聚合得到的该聚合物 $\text{DP}_w=500$, 问最佳挤出温度应是多少?

3-22 用锥板粘度计测定粘度时, 锥与板会受压相互靠近, 还是被相互推开, 还是会受侧向力而错位?

3-23 某新型聚合物链节含 5 个原子, 链节分子量为 211g/mol , 重均分子量为 300000g/mol , 其熔体粘度为 1500 泊。如果其分子量加倍, 其熔体粘度应为多少?

3-24 剪切应力 τ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的关系可用一双参数经验公式表示: $\tau = \frac{A\dot{\gamma}}{1 + \sqrt{B\dot{\gamma}}}$

某样品零切粘度为 $10 \text{Pa}\cdot\text{s}$, 应力为 10^3Pa 时的粘度为 $1.0 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 。求剪切速率为 $4 \times 10^3 \text{s}^{-1}$ 时的粘度。

3-25 一聚合物溶液可用 $\tau = 2.70 \times 10^2 \dot{\gamma}^{0.635}$ 描述。应力为 1000Pa 时的粘度是多少 $\text{mPa}\cdot\text{s}$?

溶液为膨胀体、假塑体、触变体还是流凝体?

3-26 某聚合物熔体可用模型 $\dot{\gamma} = 2.00 \times 10^{-2} \tau^2$ 描述。体积为 0.500cm^3 该熔体被置于间距为 0.0100cm 的两平板之间, 其中动板被 0.500g 的重物拖动, 求 10s 后动板移动的距离。

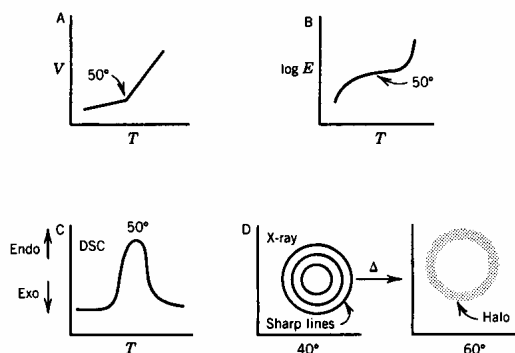
习题 4

4-1 利用 Thompson-Gibbs 方程计算厚度为 100nm、50nm、10nm、5nm 的聚乙烯晶片的熔点, $\Delta h^0 = 293 \text{J/g}$, $\rho_c = 1 \text{g/cm}^3$, $T_m^0 = 415 \text{K}$, $\sigma = 90 \text{mJ/m}^2$ 。

4-2 证明重量结晶度 $W_c = A(1 - \rho_a/\rho_s)$, 其中 A 依赖聚合物性质, 与结晶度无关, ρ_a 与 ρ_s 分别为无定形组分与样品密度。今有两个聚合物样品密度分别为 1.346 和 1.392g/cm^3 , 重量结晶度分别为 10% 和 50%。求 (a) 晶区与非晶区密度 ρ_c 与 ρ_a ; (b) 密度为 1.357

g/cm^3 的样品的重量结晶度。

4-3 一个新聚合物在 50°C 发生软化,进行了下列实验判定这个软化点是玻璃化温度还是熔点。讨论下列实验结果,由哪个可以判断为玻璃化温度?由哪个可以判断为熔点?哪个实验结果不能做出判断?哪个实验结果可能有误?



4-4 (a)已知每个PET重复单元在晶体中占据体积 $2.15 \times 10^{-22} \text{cm}^3$ 。计算完全结晶PET的密度。

(b)PET 在 4kbar 压力下在不同温度结晶,所得样品密度与熔融焓数据如下:

密度 (g/cm^3)	1.462	1.445	1.407	1.378
$\Delta H_m(\text{J/g})$	110.1	95.0	61.3	35.5

求(1)100%结晶 PET 的熔融焓(2) 密度最大样品的结晶度 (3) 完全无定形 PET 的密度

4-5 当聚氧化乙烯中水含量为体积分数 0.01、0.02、0.05 时熔点分别是多少? 纯结晶聚合物的熔点为 66°C , 熔融热为 1980cal/mol , 密度为 1.33g/cm^3 , $\chi=0.45$ 。

4-6 添加多少 $T_g=-80^\circ\text{C}$ 的增塑剂才能使尼龙 66 的 T_g 降低到 25°C ? 加同样量的增塑剂对熔点影响又如何? 已知 $V_1=200 \text{cm}^3/\text{mol}$, $\chi=0.4$, $\Delta H_u=46.8 \text{cal/g}$, $\rho=1.088 \text{g/cm}^3$, $T_m=265^\circ\text{C}$, $T_g=50^\circ\text{C}$ 。

4-7 某聚合物熔融后冷却至 100°C 进行等温结晶, 求 10s 后的体积结晶度。已知 Avrami 常数为 $n=2$, $k=10^{-2} \text{s}^{-2}$ 。

4-8 某假想聚合物中 20% 的结构单元无规分布, 50% 的单元与参考方向夹角为 30° , 其余单元平行于参考方向。计算 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 与取向度 f 。

4-9 某聚合物单轴取向纤维的双折射为 0.03, 完全取向的双折射为 0.05。假设全部聚合物与纤维轴为同一夹角, 求此夹角 θ 。

4-10 某聚合物总取向度为 0.8, 结晶度 0.50%, 晶区取向度为 0.95, 求无定形链轴的取

向度。

4-11 一样品随温度升高由三维晶体转变为近晶液晶，再转变为向列液晶，再转变为各向同性液体，画出相应的 DSC 谱图。

4-12 为半结晶、液晶和无定形聚合物各举出一个示例。选择一种实验方法辨别未知聚合物属于哪一类，并说明通过什么数据变化进行辨别。

习题 5

5-1 证明不可压缩材料 $\sigma_T = \sigma(1+\epsilon)$

5-2 为什么尼龙 6 不能在温度远低于熔点时从非常狭窄的机头挤出而聚乙烯却可以？

5-3 一工程塑料被拉伸直至断裂，简单讨论所有可能的能量耗散过程。

5-4 工程师欲将聚苯乙烯产品的分子量从 225000 降低到 150000g/mol 以方便用户加工。

这一举措将对产品的力学性能有何影响？你同意这一决定吗？

5-5 参考图 5-7。一个 $1 \times 1 \times 10 \text{cm}^3$ 的聚氯乙烯样品的应变速率为 5%/min，使其断裂需要作多少功？

5-6 一聚甲基丙烯酸甲酯样品的中央开有一个 2.0cm 的缺口，其 K_{IC} 为 $0.80 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，问裂缝扩展的临界应力为多少？

5-7 由含有中央裂缝样品的应力-应变曲线导出 Irwin-Kies 公式。用上述公式计算使一双悬臂梁样品裂缝开始发展的应力。样品半宽为 1cm，厚 3mm，初始裂缝长度 8cm， $K_{IC} = 2 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

5-8 一聚合物棒直径 5mm，长 10cm，不含裂缝，受 200N 拉力时产生 0.25mm 的伸长。另一相同聚合物样品宽 15mm 厚 1.5mm，含有垂直于长度方向的长 1mm 的裂缝，其断裂拉力为 1600N。求杨氏模量 E 与应变能释放速率 G。

5-9 证明已知样品尺寸与模量，在双悬臂梁实验中同时测定使裂缝发生扩展所需的力 F、裂缝面的间距 x 即可得到应变能释放速率 G，不需要了解裂缝长度。假设 $E = 2.5 \times 10^9 \text{Pa}$ ，样品宽 $b = 2 \text{cm}$ ，厚度 $B = 4 \text{mm}$ ， $x = 2.5$ ， $F = 10 \text{N}$ 时的 G_{IC} 值。