

# 北京化工大学

## 《高分子物理》期中考试试题答案

一、填空并解释（每空 1 分，每题解释 3 分，共 50 分）

（说明：以下题目中凡涉及溶液体系均指 UCST 体系）

1. 熔体中温度越高，分子链的均方回转半径越小；溶液中温度越高，分子链的均方回转半径越大，为什么？
2. 橡胶网络的交联密度越高，模量越高；温度越高，橡胶的模量越高，为什么？
3. 溶剂越良，聚合物网络的平衡溶胀体积越大；聚合物网络交联密度越低，平衡溶胀体积越大，为什么？
4. 在 UCST 体系中，分子量越高， $\chi^\circ$  越小；温度越高，混合熵越不变，为什么？
5. 分子量越高，特性粘度越高；聚合物溶液温度越高，溶液的粘度越高，为什么？
6. 聚丙烯的等规度越高，结晶度越高；聚氯乙烯中头头结构含量越高，结晶度越低，为什么？
7. 溶剂越良，溶液中排除体积越大；溶剂越不良，聚合物溶液的  $A_2$  值越小，为什么？
8. 高分子主链上孤立双键越多，柔性越好；主链上芳环越多，柔性越差，为什么？
9. 将同样质量的聚合物溶于小分子溶剂，聚合物分子量越低，混合熵越大；聚合物与溶剂的溶度参数越接近，溶合热越小，为什么？
10. 溶剂越良，高分子链的扩张因子  $\alpha$  越大；溶剂越不良，Mark-Houwink 公式中的  $\alpha$  因子越小，为什么？

二、通过中子散射测得聚苯乙烯熔体的相对回转半径为  $A = \left( \langle s^2 \rangle_z / \overline{M}_w \right)^{1/2} = 0.0275(\text{nm} \cdot \text{mol}^{1/2} / \text{g}^{1/2})$ ，求该聚苯乙烯的平均链段长度(10 分)。

解：由题可知： $\langle r^2 \rangle_0 = 6 \langle s^2 \rangle_z = 6A^2 \cdot \overline{M}_w = 6 \times 0.0275 \times 0.0275 \overline{M}_w$

$$b = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{r_{\max}} = \frac{6 \times 0.0275 \times 0.0275 \overline{M}_w}{nl \sin \frac{\theta}{2}} = \frac{6 \times 0.0275 \times 0.0275 \overline{M}_w}{2 \cdot \overline{M}_w / 104 \times 0.154 \cdot \sin(109.5/2)} = 1.88 \text{nm}$$

三、某凝胶渗透色谱以四氢呋喃在 25°C 用聚苯乙烯标准样品测定的校正曲线为  $\lg M = -0.2255t + 12.1$ 。t 为保留时间(min)。已知该条件下 PS 的  $K = 11 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ ， $\alpha = 0.725$ ，聚氯乙烯的  $K = 16.3 \times 10^{-3} \text{g/mL}$ ， $\alpha = 0.78$ 。今测得一单分散 PVC 样品的保留时间为 35min，求该 PVC 的分子量(10 分)。

解：35min 保留时间的聚苯乙烯分子量为： $\lg M_{PS} = -0.2255 \times 35 + 12.1 = 4.2075$

聚氯乙烯的分子量：

$$\lg M_{PVC} = \frac{1 + \alpha_{PS}}{1 + \alpha_{PVC}} \lg M_{PS} + \frac{1}{1 + \alpha_{PVC}} \lg \frac{K_{PS}}{K_{PVC}} = \frac{1 + 0.725}{1 + 0.78} \times 4.2075 + \frac{1}{1 + 0.78} \lg \frac{11 \times 10^{-3}}{16.3 \times 10^{-3}}$$

=3.98

所以  $M_{PVC} = 9.58 \times 10^3 \text{ g/mol}$

四、交联聚氧化丙烯-(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)-中交联点间距为 3000 主链原子，密度为 1.20g/cm<sup>3</sup>。求 25°C下、拉伸比 $\lambda = 2.5$ 时的应力。保持此拉伸比，将温度升高到 225°C时，聚合物网络中有三分之一的网链断裂，求此时样品中的应力(10 分)。

解：由题知网链分子量  $M_c = 1000 \times 58 = 5.8 \times 10^4 \text{ g/mol}$

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} (\lambda - \lambda^{-2}) = \frac{1.2 \times 10^3 \times 8.314 \times 298}{5.8 \times 10^4} (2.5 - 2.5^{-2}) = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

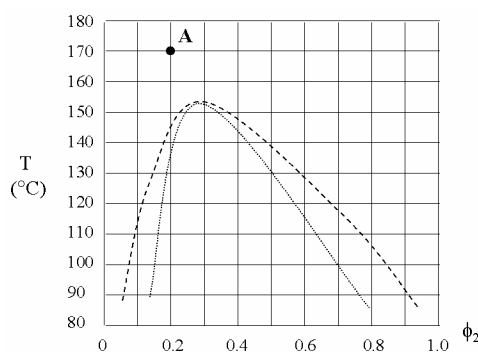
$$\text{温度升高后: } \sigma = \frac{\rho RT}{M_c} (\lambda - \lambda^{-2}) = \frac{2}{3} \frac{1.2 \times 10^3 \times 8.314 \times 498}{5.8 \times 10^4} (2.5 - 2.5^{-2}) = 1.34 \times 10^5 \text{ Pa}$$

五、设计一个二级分的聚合物体系，使其多分散系数  $D \geq 10$ 。(10 分)

(设级分一的  $M=X$ ，级分二的  $M=Y$ ，分别求  $\overline{M}_n$  和  $\overline{M}_w$ )。

解：略

六、下图为聚丙烯( $\rho=0.9$ )/大豆油( $\rho=0.8$ )体系的相图。A 点的溶液 5mL 迅速降温到 120°C 保温，体系结构将为双连续相还是海岛结构？欲在相同温度使该体系发生成核-增长相分离，应在溶液中加入多少质量的聚丙烯？(10 分)



答：(1) A 点溶液降温到 120°C 保温，体系结构为双连续相。

(2) 由图可知，体积分数由 0.2 增加到 0.6 即可使体系发生成核-增长相分离，需增加 6ml 聚丙烯，故可加入 5.4g 聚丙烯。