习题解答

习题 1A

1-1：几何异构体(顺式，反式)，旋光异构体(全同，间同，无规)

1-2：1,4 聚合产生几何异构体(顺式，反式)，1,2 聚合和 3,4 聚合各产生三种旋光异构体(全同，间同，无规)。

1-3：r%指 r 在全部二元组中的百分数，指 rrrr 在全部五元组中的百分数。

1-4：rr%=8/13， rrrr%=4/10

1-5：结晶聚合物：聚乙烯，等规聚丙烯，PET，等规聚苯乙烯，聚乙烯醇，乙/丙 98/2 无规共聚物

无定形聚合物：无规聚苯乙烯，聚醋酸乙烯酯，乙/丙 50/50 无规共聚物

1-6：低氯含量时由于氯原子的引入破坏了聚乙烯结构的规整性，降低了结晶的完善程度，导致熔点降低；高氯含量时结晶能力已完全丧失，由于氯原子的极性，导致玻璃化温度的升高。

1-7 ：丁烯-1 可得到全同、间同和无规结构的旋光异构体，其中无规结构的聚(丁烯-1)结晶性最差。

氯丁烯 1，4 加成聚合可得到顺式和反式的几何异构体，1，2 或 3，4 加成聚合可得到全同、间同和无规结构的旋光异构体，其中全同结构的结晶性最好。

1-8：乙烯与丙烯的交替共聚物。能

1-9：高抗冲聚苯乙烯。

1-10：略。

1-11：完全水解得到聚乙烯醇，部分水解得到醋酸乙烯酯与乙烯醇的无规共聚物。

1-12：结晶聚合物具有较高的力学性能和耐热性能。

1-13：比容-温度曲线可判断是否嵌段(本章内容尚不足以解此题，可作为后续内容及其它课程内容的综合思考)。

习题 1B

1-14：重量分数 $w_1=0.2$，$w_2=0.4$，$w_3=0.4$

$$\overline{M}_n=\frac{1}{\sum\frac{w_i}{M_i}}=\frac{1}{\frac{0.2}{10000}+\frac{0.4}{50000}+\frac{0.4}{100000}}=3.125\times10^4$$

$$\overline{M}_W=\sum w_iM_i=0.2\times10000+0.4\times50000+0.4\times100000=6.2\times10^4$$

$$\overline{M}_Z = \sum \frac{w_i M_i^2}{w_i M_i} = \frac{0.2\times10000^2 + 0.4\times50000^2 + 0.4\times100000^2}{0.2\times10000 + 0.4\times50000 + 0.4\times100000} = 8.1\times10^4$$

1-15：由式(1-27), $\int_{1000}^{100000} w(M)dM = 1$，且重量分数均匀分布并与分子量无关，可求得 $w = \dfrac{1}{10^5 - 10^3}$

利用式(1-28)~(1-30)：

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\int_{1000}^{100000} \frac{w(M)}{M} dM} = (10^5 - 10^3)\times(\ln 10^5 - \ln 10^3)^{-1} = 2.1\times10^4$$

$$\overline{M}_w = \int_{1000}^{100000} w(M) M dM = \frac{1}{10^5 - 10^3}\times0.5\times(10^{5\times2} - 10^{3\times2}) = 5.05\times10^4$$

$$\overline{M}_z = \frac{\int_{1000}^{100000} w(M) M^2 dM}{\int_{1000}^{100000} w(M) M dM} = 6.7\times10^4$$

1-16： $\overline{M}_n = \dfrac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \dfrac{1}{\frac{0.5}{35000} + \frac{0.5}{150000}} = 5.68\times10^4$

$$\overline{M}_W = \sum w_i M_i = 0.5\times90000 + 0.5\times300000 = 1.95\times10^5$$

1-17：纯PVC的M_n=18900

1-18：纤维素的链节分子量为 26.95，丙烯腈的链节分子量为 53。

设每根纤维素分子上链中接有 x 根丙烯腈链，则有：

$$\frac{x\cdot 2.7\times10^4 / 53\times14}{x\cdot 2.7\times10^4 + 1.46\times10^5} = 0.0713$$

求得 x=2

1-19：一个分子链中有一个$-NH_2$，所以可知尼龙 6 的数均分子量为

$$\overline{M}_n = \frac{1}{4.45\times10^{-5}} = 2.25\times10^4 g/mol$$

平均聚合度：$\overline{x}_n = \dfrac{2.25\times10^4}{113} = 199$

1-20：$\overline{M}_n = 2.2\times10^4$，$\overline{M}_w = 1.8\times10^5$

1-21：$\overline{x}_n = 3$，$\overline{x}_w = 3.33$

1-22：$\overline{M}_n = 2.35\times10^5$，$\overline{M}_w = 4.72\times10^5$

习题 2A

2-1：C_∞=6.96, b=1.31nm, z=96, 重复单元数 5.24

2-2：$\langle AA'^2\rangle = pL^2 \qquad \langle AB^2\rangle = \left(\frac{p}{2}+q\right)L^2$

2-3：平均链段长度 $R=\frac{(p/2)L+qM}{p/2+q}$， $\langle AB^2\rangle = \left(\frac{p}{2}+q\right)R^2$

2-4：由于聚合物的分子链在θ溶剂与本体中均为无扰链，而其它溶剂中或大于或小于无扰链。

2-5：聚乙烯在 140°C 为熔体，处于无扰态，C_∞=7.4

$$<r_0^2>=C_\infty nl^2=7.4\times 2\times\frac{10^7}{28}\times 0.154^2=1.25\times 10^5\,nm^2$$

2-6：由式(2-25)，最可几的末端距出现在 $\frac{\partial(W(r)4\pi r^2)}{\partial r}=0$

即：$\left(\frac{3}{2\pi nl^2}\right)^{3/2}\times\left(-\frac{3r}{nl^2}\right)\exp\left(-\frac{3r^2}{2nl^2}\right)\cdot 4\pi r^2+\left(\frac{3}{2\pi nl^2}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{3r^2}{2nl^2}\right)\cdot 8\pi r=0$

则有：$\left(-\frac{3r}{nl^2}\right)4\pi r^2+8\pi r=0$，得到 $r=(2nl^2/3)^{1/2}$

2-7： (a) $r_{\max}=nl\sin\frac{\theta}{2}=1000\times 0.164\times\left(\sin\frac{142}{2}+\sin\frac{110}{2}\right)=289nm$

(b) $r_{\max}=nl\sin\frac{\theta}{2}=1000\times\left(2\times 0.154\times\sin\frac{116}{2}+2\times 0.143\times\sin\frac{113}{2}\right)=498nm$

(c) $r_{\max}=nl\sin\frac{\theta}{2}=1000\times 2\times 0.154\times\sin\frac{109.5}{2}=251nm$

(d) $r_{\max}=nl\sin\frac{\theta}{2}=1000\times 0.143\times\left(\sin\frac{110}{2}+\sin\frac{108}{2}\right)=233nm$

2-8：

由于：$\langle r^2\rangle_0=zb^2=C_\infty\langle r^2\rangle_{f,j}=9.85nl^2=9.85\times 2\times\frac{1\times 10^5}{104}\times 0.154^2=449nm^2$

$$r_{\max}=zb=nl\sin\frac{\theta}{2}=\frac{1\times 10^5}{104}\times 0.154\times\sin\frac{109.5}{2}=121nm$$

所以：$b=\frac{\overline{r_0^2}}{r_{\max}}=\frac{449}{121}=3.7nm$

2-9：平均链段长度 R=$\frac{xL_a+yL_b}{x+y}$

均方末端距=(x+y)R^2

2-10：根据：$\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]+k'[\eta]^2c$，可知 $[\eta]=1.5mL/g$， $k'[\eta]^2=0.9(mL)^2/g^2$

求得 $k'=0.4$ (无量纲)

2-11：由 $[\eta]_{PS}M_{PS}=[\eta]_{PMMA}M_{PMMA}$，进行分子量的换算，即可做出 PMMA 的 GPC 校正曲线。

2-12：(a) $[\eta]=1.32$，(b) $M_\eta=5.45\times10^5$

2-13：$\overline{M}_\eta=[\sum w_iM_i^\alpha]^{1/\alpha}=(0.5\times39000^{0.74}+0.5\times292000^{0.74})^{1/0.74}=1.5\times10^5$

$[\eta]=kM_\eta^\alpha=9.18\times10^{-3}\times(1.5\times10^5)^{0.74}=62mL/g$

2-14：$M_{PVC}=2.06\times10^5$

2-15：(a) $[\eta]=0.9$，$k_H=0.23$，(b) $M_\eta=2.5\times10^5$

2-16：$M_{PMMA}=7.6\times10^4$

2-17：由 $H=\dfrac{64\pi^3n^2}{3\lambda^4N_A}\left(\dfrac{dn}{dc}\right)^2$ 和 $\left(H\dfrac{c}{R_\theta}\right)_{\theta=0}=\dfrac{1}{M_w}+2\langle A_2\rangle_zc+\ldots$，做图 $\left(H\dfrac{c}{R_\theta}\right)\sim c$，通过直线的截距和斜率即可求出重均分子量及第二维利系数。

2-18：同一种聚合物的 k 和α值相同。由 $[\eta]_A=kM_A^\alpha$ 和 $[\eta]_B=kM_B^\alpha$：

$$M_A=\left(\frac{[\eta]_A}{k}\right)^{1/\alpha}，\quad M_B=\left(\frac{[\eta]_B}{k}\right)^{1/\alpha}$$

所以共混物的特性粘度 $[\eta]=kM^\alpha=k(w_AM_A+w_BM_B)^\alpha=(w_A[\eta]_A^{1/\alpha}+w_B[\eta]_B^{1/\alpha})^\alpha$

2-19： (a) 产物全为嵌段共聚物：以 115000g/mol 为平均分子量的单峰分布；

(b) B 单体一半构成嵌段共聚物一半形成均聚物：分别以 100000g/mol、15000g/mol 和 115000g/mol 为平均分子量的三峰分布；

(c)产物全为共混物：分别以 100000g/mol 和 15000g/mol 为平均分子量的双峰分布。

2-20：由普适校正曲线读出淋洗体积为 160cm³时[η]M约等于 10^5，所以该新聚合物的分子量为 1.8×10^4。

习题 2B

2-19：(a) $\Omega=\dfrac{100\times99\times\ldots\times91}{10\times9\times\ldots\times1}=1.7\times10^{13}$

(b) $\Omega=100\times0.99z\cdot0.98(z-1)\cdot\ldots\cdot0.91(z-1)=62.8z\cdot(z-1)^8$

2-21：利用式(2-101)

(1) $\overline{\Delta S}_1=-k(0.5\ln0.5+0.5\ln0.5)=0.693k$

(2) $\overline{\Delta S}_2=-k(0.5\ln0.5+\dfrac{0.5}{100}\ln0.5)=0.35k$

(3) $\overline{\Delta S}_3 = -k(\frac{0.5}{100}\ln 0.5 + \frac{0.5}{100}\ln 0.5) = 0.0069k$

2-22：由式(2-114)，

$$\Phi_1 = \frac{10}{10 + \frac{1\times2\times10^5}{1.06\times10^6}} = 0.98，\quad \Phi_2 = 0.02$$

$$\overline{\Delta G}_m = 1.38\times10^{-23}\times298\times\left(0.98\ln0.98 + \frac{0.02}{2\times10^5/104}\ln0.02 + 0.37\times0.98\times0.02\right)$$

$= -5.2\times10^{-23}\ J/格位$

2-23：聚合物的分子量越大，分子链的扩张体积越大，所以重叠浓度越小。重叠浓度应与链长的–0.8次方成正比。

2-24：1229

2-25：利用 $\frac{\pi}{RTc} = \frac{1}{\overline{M}_n}$ 求得数均分子量为 13.9 万。

2-26：利用 $\pi = \rho gh$ 求得渗透压如下表：

c (g/L)	π (cm 溶剂)	π(Pa)	π/RTc
3.2	0.70	58.31	0.007355
6.6	1.82	151.6	0.009271
10	3.10	258.2	0.010423
14	5.44	453.2	0.013064
19	9.30	774.7	0.016457

作图得截距为 0.00531，斜率为 5.69×10^{-4}，得到数均分子量为 $1.88\times10^5\ g/mol$，第二维利系数为 5.69×10^{-4} mol.mL/g^2

2-27：(a)两个 1/M 不相同，因为渗透压方法测定的是数均分子量，光散射方法测定的是重均分子量。

(b)通过公式可以发现两个斜率也不相同。渗透压的是A_2，光散射的是 $2A_2$

2-28：(a)聚合物 A 同 2-26 题。

聚合物B按同样方法作图求解，数均分子量为$1.0\times10^5\ g/mol$，第二维利系数为 7.97×10^{-4} mol.mL/g^2。

(b) $\overline{M}_n = 1.13\times10^5$

(c) $\overline{M}_w = 2.44\times10^5$

2-29：由 $\overline{\Delta G}_m = kT(\Phi_1\ln\Phi_1 + \Phi_2\ln\Phi_2 + \chi\Phi_1\Phi_2)$

$$\frac{\partial}{\partial \Phi_2}\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)=-(\ln\Phi_1+1)+(\ln\Phi_2+1)+\chi(\Phi_1-\Phi_2)=0$$

$$\frac{\partial^2}{\partial \Phi_2^2}\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)=\frac{1}{\Phi_1}+\frac{1}{\Phi_2}-2\chi=0$$

所以 spinodal 方程为：$\chi=\frac{1}{2}\left[\frac{1}{\Phi_1}+\frac{1}{\Phi_2}\right]$

习题 2C

2-30：利用式(2-190)， λ=2

$$\frac{\rho RT}{M_c}=\frac{1.0\times10^6 g/m^3\times8.314J/K\cdot mol\times300K}{5000g/mol}=0.5MPa$$

$$\sigma=0.5\times(2-2^{-2})=0.875MPa$$

$$E=0.5\times3=1.5MPa$$

2-31：利用式(2-196)

$$G=\frac{\rho RT}{M_c}\left(1-\frac{2M_c}{M}\right)=\frac{0.95\times8.314\times300}{5000}\left(1-\frac{2\times5000}{100000}\right)=0.43MPa$$

2-32：$\frac{10}{10\times10^{-6}}=\frac{N\cdot1.38\times10^{-23}\times300}{V}\left(2-2^{-2}\right)$，

可求得 $\frac{N}{V}=1.38\times10^{26}m^{-3}$

2-33：$\frac{10}{15\times1.5\times10^{-6}}=\frac{0.9\times10^3\times8.314\times300}{M_c}\left(3-3^{-2}\right)$

可求得：$M_c=1.46\times10^4 g/mol$

2-34：(a) $1.5\times10^4=\frac{N\cdot1.38\times10^{-23}\times298}{V}\left(2.5-2.5^{-2}\right)$

可求得 $\frac{N}{V}=1.56\times10^{24}m^{-3}$ $\frac{\mu}{V}=\frac{2}{\phi}\frac{N}{V}=0.78\times10^{24}m^{-3}$

(b) $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}=\frac{\lambda_1-\lambda_1^{-2}}{\lambda_2-\lambda_2^{-2}}=\frac{1.5-1.5^{-2}}{2.5-2.5^{-2}}=0.45$，所以 $\sigma_1=6.8\times10^3 Pa$

(c) $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}=\frac{T_1}{T_2}=\frac{373}{298}=1.25$，所以 $\sigma_1=1.88\times10^4 Pa$

2-35：由 $\dfrac{\rho V_1}{M_c\left(\dfrac{1}{2}-\chi\right)}=\Phi_2^{5/3}$，求得 $\dfrac{\rho}{M_c}=70.8mol/m^3$

所以 $G=\dfrac{\rho RT}{M_c}=70.8\times8.314\times298=1.75\times10^5\,Pa$，

2-36：$G=\dfrac{E}{3}=1\times10^4\,Pa$

$$\sigma=G(\lambda-\lambda^{-2})=1\times10^4\times(2.5-2.5^{-2})=2.34\times10^4\,Pa$$

2-37：设 A 带的拉伸比为 λ_A，B 带的拉伸比为 λ_B

则有：$\dfrac{NkT_A}{V}(\lambda_A-\lambda_A^{-2})=\dfrac{NkT_B}{V}(\lambda_B-\lambda_B^{-2})$

$$\lambda_A+\lambda_B=4$$

两式联立，可求得 $\lambda_B=1.75$，所以 B 带的长度为 17.5cm。

2-38：(a)

$$\sigma=\frac{\rho RT}{M_c}\left(1-\frac{2M_c}{M}\right)(\lambda-\lambda^{-2})=\frac{0.98\times10^3\times8.314\times298}{10000\times10^{-3}}(1-\frac{2\times10000}{100000})(2-2^{-2})=3.4\times10^5\,Pa$$

$$G=\frac{\rho RT}{M_c}\left(1-\frac{2M_c}{M}\right)=\frac{0.98\times10^3\times8.314\times298}{10000\times10^{-3}}(1-\frac{2\times10000}{100000})=1.94\times10^5\,Pa$$

(b) $\sigma=7.65\times10^5\,Pa$，　$G=4.37\times10^5\,Pa$

2-39：由 $\sigma=\dfrac{NkT}{V}\left(\lambda-\lambda^{-2}\right)$，可知 $\sigma_0=0.015\cdot8.314\times300\times\left(1.1-1.1^{-2}\right)=15.6Pa$

$\dfrac{\sigma_0}{\sigma_{10}}=\dfrac{(N/V)_0}{(N/V)_{10}}\cdot\dfrac{T_0}{T_{10}}$　　$\dfrac{15.6}{10}=\dfrac{0.015}{x}\cdot\dfrac{300}{400}$　　解得 x=0.0072

2-40：由题意可知 $M_c=\dfrac{5000}{3}\times(12\times3+16+6)=9.67\times10^4\,g/mol$，

$$V_1=102/0.8=127.5cm^3/mol$$

由 $\dfrac{\rho V_1}{M_c\left(\dfrac{1}{2}-\chi\right)}=\Phi_2^{5/3}$，可求出 $\phi_2=0.083$，

溶胀后的密度 $\rho=0.083\times1.2+(1-0.083)\times0.8=0.833g/cm^3$

2-41：　V_1=112.5/1.10=102.27cm^3/mol

ρ/M_c=2.10/14/2=0.075mol/L=7.5×10^{-5}mol/cm^3

求得$\Phi_2 = 0.266$，最后体积 $= 3.76cm^3$

2-42：由式(2-213)求得Φ_2=0.113，得到溶胀网络ρ = 0.8452

习题 3A

3-1：约为 380K。

3-2：利用Fox公式(3-38)：$\frac{1}{218} = \frac{w_1}{373} + \frac{1-w_1}{203}$，$w_1 = 0.151$

3-3：利用Fox公式：$\frac{1}{303} = \frac{1-w_1}{356} + \frac{w_1}{188}$，$w_1$=0.2

3-4：(a)证明：由$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2}$

可得$T_g(w_1 + k w_2) = w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}$，$(T_{g1} - T_g) w_1 = k w_2 (T_g - T_{g2})$

所以$(T_{g1} - T_g) w_1 / w_2 = k(T_g - T_{g2})$

(b)作图结果：k=3.25。

3-5：利用 Fox 公式，B 均聚物的玻璃化温度约为 190K。

3-6：根据$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2}$，可求出丁二烯的玻璃化温度为 184K，k 值为 1.85

丁二烯/醋酸乙烯酯(50/50w/w)共聚物的T_g为 225K。

习题 3B

3-7：瞬时应变由弹簧贡献，Kelvin 模型 1000s 的应变为 0.002。

$0.002 = 0.004(1 - e^{-1000/\tau})$，τ = 1443s

3-8：由$1.0 = 2.0e^{-t/\tau}$，　$\tau = 1.443s$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty)(1 - e^{-t/\tau}) = \frac{100 \times 10^6}{2.0 \times 10^9}(1 - e^{-1000/1443}) = 0.025$$

3-9：τ = 100s。

(a)样品在不同时刻受四个应力，分别为 0.1MPa，–0.1MPa，0.1MPa，–0.1MPa，作用时间不同。应用 Boltzmann 叠加原理：

$$\gamma(240) = \frac{0.1}{1}(1 - e^{-240/100}) - \frac{0.1}{1}(1 - e^{-200/100}) + \frac{0.1}{1}(1 - e^{-160/100}) - \frac{0.1}{1}(1 - e^{-120/100}) = 0.144$$ γ = 0 时

(b)与上题同解法。

3-10：$\tau = \frac{\eta}{E} = \frac{10^{10}}{10^8} = 100s$

所以 $\sigma=\sigma_1+\sigma_2=10^8\times0.01\cdot e^{-50/100}+10^8\times0.02\cdot e^{-25/100}=2.16\times10^6\,Pa$

3-11：蠕变过程：$\gamma=\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3=\dfrac{\sigma_0}{G_1}+\dfrac{\sigma_0}{G_2}(1-e^{-t/\tau})+\dfrac{\sigma_0}{\eta_3}t$

蠕变回复过程：$\gamma=\gamma_2+\gamma_3=\dfrac{\sigma_0}{G_2}(1-e^{-t_1/\tau})e^{-t/\tau}+\dfrac{\sigma_0}{\eta_3}t_1$

3-12：设模型的弹簧模量为 E，粘壶的粘度为 η，则有：

$$\varepsilon_1=\frac{\sigma}{E}+\frac{\sigma}{\eta}\cdot t=\frac{10^3}{E}+\frac{10^3}{\eta}\cdot10=0.15$$

$$\varepsilon_2=\frac{\sigma}{\eta}t=\frac{10^3}{\eta}\cdot10=0.1$$

计算可得 $E=2\times10^4\,Pa$， η=10^5Pa.s， $\tau=5s$

3-13：由题意可知在受到恒定应力时：$\varepsilon=\varepsilon_E+\dfrac{\sigma}{\eta}\cdot t=\varepsilon_E+\dfrac{1000}{\eta}\cdot3=2$，

永久应变 $\varepsilon_\eta=\dfrac{\sigma}{\eta}\cdot t=\dfrac{1000}{\eta}\cdot3=0.75$

所以恒定 1000Pa 时橡胶带的伸长为 $\varepsilon_E=1.25$， $\lambda_E=2.25$

在 127°C 固定应变为 1.5 时

$\dfrac{\sigma}{1000}=\dfrac{T_1(\lambda_1-\lambda_1^{-2})}{T_2(\lambda_2-\lambda_2^{-2})}=\dfrac{400\times(2.5-2.5^{-2})}{300\times(2.25-2.25^{-2})}=1.52$，初始应力为 $1.52\times10^3\,Pa$

3-14：橡胶球损失的能量为： $E=mgh=9.8\times0.4m=3.92m$

升高的温度为 $T=\dfrac{E}{m\cdot C_p}=\dfrac{3.92m}{m\cdot1.83\times10^3}=0.002K$

3-15： $\lg a_{T,1}=\lg\dfrac{\eta_{25}}{\eta_{10}}=\dfrac{-17.44(25-10)}{51.6+(25-10)}=-3.93$

$$\lg a_{T,2}=\lg\frac{\eta_{40}}{\eta_{10}}=\frac{-17.44(40-10)}{51.6+(40-10)}=-6.41$$

所以 $\lg\dfrac{\eta_{40}}{\eta_{25}}=\lg a_{T,2}-\lg a_{T,1}=-6.41+3.93=-2.48$， $\eta_{40}=2\times10^5\,Pa\cdot s$

3-16：(1) $\lg a_T=\dfrac{-17.44(150-100)}{51.6+(150-100)}=-8.58$

(2) $\lg a_T=\dfrac{-13.7(150-100)}{50.0+(150-100)}=-6.85$

3-17：(a) $\lg a_{T,1}=\lg\frac{\eta_{140}}{\eta_{110}}=\frac{-17.44(140-110)}{51.6+(140-110)}=-6.41$

$$\lg a_{T,2}=\lg\frac{\eta_{160}}{\eta_{110}}=\frac{-17.44(160-110)}{51.6+(160-110)}=-8.58$$

所以 $\lg\frac{\eta_{160}}{\eta_{140}}=\lg a_{T,2}-\lg a_{T,1}=-8.58+6.41=-2.17$，$\eta_{160}=676Pa\cdot s$

(b)提高温度、降低分子量。

习题 3C

3-20：因为在流道内分子链已发生弹性回复，故出口膨胀程度降低。

3-21：$\eta=KZ_w^{3.4}$， $2\times10^4=K(700\times2)^{3.4}$，$K=4.02\times10^{-7}$

$\eta_{500}=4.02\times10^{-7}\times(500\times2)^{3.4}=6371$ Pa.s

$$\log\frac{\eta_{145}}{\eta_{T_g}}=\log\frac{6371}{\eta_{T_g}}=\frac{-17.44(145-75)}{51.6+(145-75)}=-10$$

$$\log\eta_{T_g}=13.8$$

$$\log\frac{20000}{\eta_{T_g}}=\frac{-17.44(x-75)}{51.6+(x-75)}=-9.5$$ x=136.6°C

3-22：相互推开

3-23：$DP_w=300000/211=1422$ $Z_w=1422\times5=7110$

$\eta=KZ_w$ $150=K\times7110^{3.4}$ $K=1.2\times10^{-11}$

$\eta=K\times14220^{3.4}=1583$ Pa.s

3-24：利用第一个条件：$\frac{\tau}{\dot\gamma}=10=\frac{A}{1+\sqrt{B\dot\gamma}}=A$

利用第二个条件：$\frac{\tau}{\dot\gamma}=1.0=\frac{10}{1+\sqrt{B\dot\gamma}}$，$B=0.081$

$$\tau=\frac{A\dot\gamma}{1+\sqrt{B\dot\gamma}}=\frac{10\times4000}{1+\sqrt{0.081\times4000}}=2105Pa,\ \eta=0.53Pa.s$$

3-25：$1000=2.70\times10^2\dot\gamma^{0.635}$，$\dot\gamma=7.86$

$\eta=1000/7.86=127$ Pa.s

溶液为假塑体，很可能为触变体。

3-26：$\tau=98$Pa，$\dot\gamma=192.08s^{-1}$

移动距离=$192.08s^{-1}\times10s\times0.01cm=19.208cm$

习题 4

4-1：100nm 的聚乙烯晶片的熔点为：

$$T_m = T_m^0\left(1-\frac{2\sigma}{L_c\rho_c\Delta H^0}\right) = 415\times(1-\frac{2\times 90\times 10^{-3}}{100\times 10^{-9}\times 1000\times 293\times 10^3}) = 412K$$

类似的 50nm、10nm、5nm 的聚乙烯晶片的熔点分别为 410K，390K，364K。

4-2：重量结晶度 $w_c = \frac{\rho_c(\rho_s-\rho_a)}{\rho_s(\rho_c-\rho_a)}$，在分子与分母上同除以 ρ_s，则有 $w_c = \frac{\rho_c(1-\rho_a/\rho_s)}{(\rho_c-\rho_a)}$，

令 $A = \frac{\rho_c}{\rho_c-\rho_a}$，则有 $W_c = A(1-\rho_a/\rho_s)$

(a) $\rho_a = 1.335g/cm^3$，$\rho_c = 1.454g/cm^3$

(b) $w_c = A(1-\frac{\rho_a}{\rho_s}) = 12.2\times(1-\frac{1.335}{1.357}) = 0.2$

4-3：A 的结果可判断为玻璃化温度；C、D 可以判断为熔点； B 的实验结果可能有误

4-4：(a)PET 的链节分子量为 192g/mol，所以完全结晶 PET 密度为：

$$\frac{192}{2.15\times 10^{-22}\times 6.02^{23}} = 1.48g/cm^3$$

(b)

(1)以熔融焓对密度作图外推到密度为 1.48 处即得 100%结晶的熔融焓 126.1 J/g

(2)密度最大样品的结晶度为 110.1/126.1=0.87

(3) 以密度对结晶度作图(如下图所示)推至结晶度为零处即得完全无定形PET的密度为 1.338 g/cm^3。

(a)PET 的链节分子量为 192g/mol，所以完全结晶 PET 密度为：

4-5：当聚氧化乙烯中水含量为体积分数 0.01 时熔点为：

$$\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_m^*} = \frac{R}{\Delta H_u}\cdot\frac{V_u}{V_1}\cdot(\Phi_1-\chi\Phi_1^2) = \frac{8.314}{8284}\times\frac{44/1.33}{18}\times(0.01-0.45\times 0.01^2) = 1.84\times 10^{-5}$$

$$T_m = \frac{1}{1.84\times 10^{-5}+1/339} = 337K = 64°C$$

4-6：(1)利用 Fox 公式：得增塑剂的重量分数为 0.12，可近似看作体积分数用于下题

(2) $\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T_m^*} = \frac{R}{\Delta H_u}\cdot\frac{V_u}{V_1}\cdot(\Phi_1-\chi\Phi_1^2) = \frac{8.314}{1960}\times\frac{226/1.088}{200}\times(0.12-0.4\times 0.12^2) = 5\times 10^{-4}$

$$T_m = \frac{1}{0.0005+1/538} = 424K = 151°C$$

4-7：利用公式 $1-\alpha = \exp(-Kt^n)$，10s 后的结晶度为：

$$\alpha = 1-\exp\left(-Kt^{n}\right) = 1-\exp(-10^{-2}\times 10^{2}) = 1-0.368 = 0.632$$

4-8：$\left\langle \cos^{2}\theta \right\rangle = 0.2\times 1/3 + 0.5\cos^{2}(30) + 0.3\cos^{2}(0) = 0.74$

$$f = \frac{1}{2}\left(3\left\langle \cos^{2}\phi \right\rangle - 1\right) = \frac{1}{2}(3\times 0.74 - 1) = 0.61$$

4-9：$f = \dfrac{\Delta n}{\Delta n^{0}} = \dfrac{0.03}{0.05} = 0.6$，所以$\left\langle \cos^{2}\theta \right\rangle = 0.73$，夹角θ=31.1°

4-10：$0.8 = 0.5\times 0.95 + 0.5f_{a}$，$f_{a} = 0.65$

4-11：图略，参考教材图 4-59

4-12：举例略。可通过 DSC 方法，观察玻璃化转变温度、熔点及液晶相转变温度来进行辨别。

习题 5

5-1：$\sigma_{T} = \dfrac{f}{A}$，$\sigma = \dfrac{f}{A_{0}}$

因为是不可压缩材料，所以泊松比$\nu = 0.5$，即：$A\cdot L = A_{0}\cdot L_{0}$

所以$\dfrac{\sigma_{T}}{\sigma} = \dfrac{A_{0}}{A} = \dfrac{L}{L_{0}} = \lambda = 1+\varepsilon$。

5-2：聚酰胺没有晶区α转变。

5-3：银纹，塑性形变，产生新表面

5-4：由表 3-1，聚苯乙烯的 $7M_c$尚低于 155,000，此举提高加工性能，不损失力学性能。可取

5-5：对图中应变速率为 5%/min 的曲线积分求曲线下面积，再乘以样品的体积即可得出断裂功。

5-6：由$K_{IC} = \sigma_{C}\sqrt{\pi a}$，可知$0.8\times 10^{6} = \sigma_{C}\sqrt{3.14\times 0.01}$，得出$\sigma_{C} = 4.5\times 10^{6}\,Pa$

5-7：由$K_{IC} = 4\sqrt{6}\dfrac{Fa}{BT^{3/2}}$，可知：$2\times 10^{6} = 4\sqrt{6}\dfrac{F\cdot 0.04}{0.003\times 0.02^{3/2}}$，解出 F=43.3N

所以$\sigma = \dfrac{F}{A_{0}} = \dfrac{43.3}{0.02\times 0.003} = 7.2\times 10^{5}\,Pa$

5-8：$E = \dfrac{\sigma}{\varepsilon} = \dfrac{200/(3.14\times 0.005^{2})}{0.25/100} = 1\times 10^{9}\,Pa$

$$G = \frac{F^{2}}{2B}\frac{dC}{da} = \frac{F^{2}}{2B}\frac{192a^{2}}{EBT^{3}} = 8090N/m$$

5-9：由(5-46)$\delta = \dfrac{64a^{3}}{EBT^{3}}F$　得到　$a = \left(\dfrac{\delta}{F}\dfrac{EBT^{3}}{64}\right)^{1/3}$

代入 (5-48)$G_{IC} = \dfrac{F^{2}}{2B}\dfrac{192a^{2}}{EBT^{3}} = \dfrac{F^{2}}{2B}\dfrac{192}{EBT^{3}}\left(\dfrac{\delta}{F}\dfrac{EBT^{3}}{64}\right)^{2/3} = \dfrac{6}{T}\left(\dfrac{F^{4}\delta^{2}}{EB^{4}}\right)^{1/3}$

$$G_{IC}=\frac{6}{0.02}\left(\frac{10^4\times0.0025^2}{2.5\times10^9\times0.004^4}\right)^{1/3}=3.08J/cm^2$$