

## 北京化工大学

### 《高分子物理》期末考试试题答案

一、列举测定或表征或观察下列性质的方法各三种，列举方法的名称即可，描述过程或原理亦可。(每种方法 1 分，共 30 分)

1. 玻璃化温度：模量-温度曲线，体膨胀计，DSC，粘度
2. 熔点：DSC，体膨胀计，偏光显微镜，XRD
3. 平衡熔点：晶片厚度，结晶温度，熔融焓与熔融熵之比
4. 结晶速率：体膨胀计，DSC，偏光显微镜
5. 结晶度：DSC，XRD，密度法
6. 取向度：双折射，声速法，XRD
7. 韧性：冲击，应力-应变曲线，断裂面
8. 熔体弹性：挤出胀大，包轴效应，熔体破裂，弹性回复
9. 数均分子量：端基分析，渗透压，冰点降低，沸点升高，GPC
10. 第二维利系数：渗透压，光散射，中子散射

二、简答题：(每题 5 分，总计 25 分)

1、从应力-应变曲线中可以获得哪些信息？

答：弹性模量，屈服强度，屈服应变，断裂强度，断裂伸长率，韧性

2、滞后环代表什么？是怎样造成的？

答：代表应变每变化一周的能量损耗。由于分子运动受到阻力，构象松弛需要时间而造成。

3、简述玻璃化转变自由体积理论。

答：玻璃化转变温度以下只有固有体积的膨胀，玻璃化转变温度以下除固有体积膨胀外，自由体积迅速膨胀，导致体积膨胀出现突变。玻璃化转变点是自由体积分数达到临界值的温度。

4、讨论应力松弛过程中结构单元运动方式。

答：依次为键长、键角的松弛，链段的松弛，分子链的松弛

5、讨论聚合物熔融过程中产生熔限的原因。

答：由于晶格完善程度不同而产生。

三、计算题：(每题 5 分，总计 45 分)

1、一种聚合物可用 Kelvin 模型描述。弹簧模量为 5Pa，粘壶粘度为 200Pa.s。施加恒定应力 10Pa 20 秒后撤除该应力，求又 20 秒后该模型上的应变。

解：
$$\gamma(20) = \frac{\sigma}{E} (1 - e^{-t/\tau}) = 2 \times (1 - e^{-20/40}) = 0.787$$

$$\gamma(40) = \gamma(20)e^{-t/\tau} = 0.787e^{-20/40} = 0.477$$

或

$$\gamma(40) = \frac{\sigma_1}{E}(1 - e^{-t_1/\tau}) + \frac{\sigma_2}{E}(1 - e^{-t_2/\tau}) = 2 \times (1 - e^{-40/40}) - 2 \times (1 - e^{-40/40}) = 0.477$$

2、某聚合物的断裂强度(MPa)与温度(K)的关系为 $\sigma_b = 177.5 - 0.52T$ ，屈服强度与温度的关系为 $\sigma_y = 300 - 0.99T$ ，求该聚合物的脆化温度。

解：由 $\sigma_b = \sigma_y$ 时的温度即为脆化温度可知： $177.5 - 0.52T = 300 - 0.99T$

解得  $T = 260.6K$

3、低密度聚乙烯 388K下在剪切速率为  $0.1s^{-1}$ 时的粘度为  $10^5 Pa \cdot s$ ，剪切速率为  $100 s^{-1}$ 时的粘度为  $10^3 Pa \cdot s$ ，求剪切速率为  $10 s^{-1}$ 时的粘度。

解：根据幂律方程： $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$  解得： $n=1/3, K=21544$

故剪切速率为  $10 s^{-1}$ 时的粘度为  $\eta = 4.6 \times 10^3 Pa \cdot s$

4、某聚合物的玻璃化温度为  $0^\circ C$ ， $25^\circ C$  下突加应变后的应力在 5 秒后松弛到初始值的 50%，求  $30^\circ C$  下应力松弛到初始值的 50%需要多长时间？

$$\text{解：} \lg a_T = \lg \frac{t_{25}}{t_0} = \frac{-17.44 \times 25}{51.6 + 25} = -5.69$$

$$\lg a_T = \lg \frac{t_{30}}{t_0} = \frac{-17.44 \times 30}{51.6 + 30} = -6.41$$

$$\lg a_T = \lg \frac{t_{30}}{t_{20}} = -6.41 + 5.69 = -0.72$$

$$t_{30} = 5 \times 10^{-0.72} = 0.95s$$

5、环氧树脂的 $T_g = 120^\circ C$ ，聚丙烯酸酯的 $T_g = -40^\circ C$ ，二者的共混体系分成两相，其中富环氧树脂相的 $T_g = 95^\circ C$ ，富聚丙烯酸酯相的 $T_g = -10^\circ C$ ，求两相的组成。（提示：FOX方程）

$$\text{解：} \frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

$$\text{富环氧树脂相：} \frac{1}{368} = \frac{w_1}{393} + \frac{1-w_1}{233} \quad w_1 = 0.901 \text{ (环氧)}, w_2 = 0.099 \text{ (聚丙烯酸酯)}$$

$$\text{富聚丙烯酸酯相：} \frac{1}{263} = \frac{w_1}{393} + \frac{1-w_1}{233} \quad w_1 = 0.28 \text{ (环氧)}, w_2 = 0.72 \text{ (聚丙烯酸酯)}$$

6、测得某半结晶样品的双折射为 0.042，另外测得晶区与无定形区的取向因子分为  $f_c = 0.91$ ， $f_a = 0.87$ 。设晶相 $\Delta n^0 = 0.05$ ，无定形相 $\Delta n^0 = 0.045$ ，求其体积结晶度。

解:  $\Delta n = \phi_1 \Delta n_1^0 f_1 + \phi_2 \Delta n_2^0 f_2$

$$0.042 = \phi_1 \cdot 0.05 \times 0.91 + (1 - \phi_1) 0.045 \times 0.87$$

得  $\phi_1 = 0.449$

7、一结晶聚合物中晶区体积分数为 0.5，晶区与无定形区间界面体积分数为 0.10，晶区、界面区、无定形区的密度分别为 0.90、0.75 和 0.65g/cm<sup>3</sup>。求用密度法测定的该样品的体积结晶度。

解:  $\phi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = \frac{(0.90 \times 0.5 + 0.75 \times 0.1 + 0.65 \times 0.4) - 0.65}{0.9 - 0.65} = 0.54$

8、大分子链长对结晶聚合物熔点的影响，可用下式表示：

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{2RM_u}{\Delta H_u M_n}$$

已知涤纶树脂的平衡熔点  $T_m^0 = 540K$ ，摩尔单元融化热  $\Delta H_u = 24.33 kJ \cdot mol^{-1}$ ，单元分子量  $M_u = 192$ ，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:  $\frac{1}{T_{m1}} - \frac{1}{540} = \frac{2RM_u}{\Delta H_u} \left( \frac{1}{M_{n1}} - \frac{1}{M_{n2}} \right) = \frac{2 \times 8.314 \times 0.192}{24.33 \times 10^3} \cdot \frac{1}{12} = 1.09 \times 10^{-5}$

$$\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{540} = \frac{2RM_u}{\Delta H_u} \left( \frac{1}{M_{n1}} - \frac{1}{M_{n2}} \right) = \frac{2 \times 8.314 \times 0.192}{24.33 \times 10^3} \cdot \frac{1}{20} = 6.56 \times 10^{-6}$$

$$\Delta T_m = T_{m2} - T_{m1} = 538.1 - 536.8 = 1.3K$$

9、一聚合物样品的尺寸为 10×10×100mm，弹性形变时体积不变，弹性形变的极限为工程应变 0.1 处。此后的形变全由银纹贡献(截面积不随伸长变化)，拉伸到工程应变 0.3 处断裂。求断裂前瞬间的样品体积。

解:  $V = \frac{10 \times 10 \times 100}{110} \times 130 = 1.18 \times 10^4 mm^3$