

# 高分子物理总复习

## 第一章 高分子链的结构

### 一、名词解释

**链结构：**指单个分子的结构和形态。

**近程结构：**(一次结构) 化学结构，包括高分子的组成和构型。

**远程结构：**(二次结构) 高分子的大小及其在空间的形态，链的柔顺性及构象。

**聚集态结构：**(三次结构) 通过范德华力和氢键形成具有一定规则排列的聚集态结构。

**构型：**是指分子中由化学键所固定的原子在空间的排列。

**构造：**是指链中原子的种类和排列，取代基和端基的种类单体单元的排列顺序，支链的类型和长度等。

**几何异构(顺反异构)：**由于主链双键的碳原子上的取代基不能绕双键旋转，当组成双键的两个碳原子同时被两个不同的原子或基团取代时，即可形成顺式、反式两种构型，它们称作几何异构。

**链接异构(顺序异构)：**是指结构单元在聚合物链中的连接方式。一般头-尾相连占主导优势，而头-头(或尾-尾)相连所占比例较低。

**旋光异构：**具有不对称  $C^*$  原子的这种有机物，能构成互为镜象的两种异构体，表现出不同的旋光性，称为旋光异构体。但是含不对称  $C^*$  的聚合物没有旋光性的，原因是多个不对称  $C^*$  原子的内消旋或外消旋的作用。

**有规立构：**有两种旋光异构单元完全是全同立构或间同立构的聚合物。

**规整度：**(等规度) 是指聚合物中全同立构和间同立构的聚合物占所有聚合物分子总的百分比。

**规整聚合物：**全同立构和间同立构的聚合物。

**全同立构：**聚合物链全部由一种旋光异构单元链接而成。

**间同立构：**聚合物链由两种旋光异构单元交替链接而成。

**无规立构：**聚合物链由两种旋光异构单元无规链接而成。

**线性：**聚合物链呈直线形

**交联：**聚合物链之间通过支链联结成一个三维空间网状大分子

**支化：**在缩聚过程中有官能度  $\geq 3$  的单体存在，或在加聚过程中，有自由基的链转移反应发生，或双烯类单体中第二双键的活化等生成支化的或交联的聚合物。

**支化度：**以支化点密度或两相邻支化点之间的链的平均分子量来表示支化程度

**交联：**缩聚反应中有三个或三个以上官能度的单体存在时，聚合物链之间通过支链联结成一个三维空间网状大分子时即成交联结构

**交联度：**用相邻两个交联点之间的链的平均分子量  $M_c$  来表示。交联度愈大， $M_c$  愈小。

**共聚物的序列结构：**是指共聚物根据单体的连接方式不同所形成的结构，共聚物的序列结构分为四类：无规共聚物、嵌段共聚物、交替共聚物、接枝共聚物

**共聚物：**由两种或两种以上的结构单元组成的高分子。

**均聚物：**由一种单体聚合而成的聚合物称为均聚物。

**嵌段数：**指在 100 个单体单元中出现的各种嵌段的总和。

**单键内旋转：**聚合物链上存在大量 C-C 单键，单键由  $\sigma$  电子组成，电子云分布是轴向对称的，因此高分子在运动时，C-C 单键可以绕轴旋转，称为单键内旋转。

**构象：**由于  $\sigma$  单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态。

**位垒：**顺式构象与反式构象的位能差。

**位阻效应：**单键内旋转总是不完全自由的，因为 C 原子上总是带有其它原子或基团，当这

些原子充分接近时，原子的外层电子之间将产生排斥力使之不能接近。

**链段：**高分子链上划分出的可以任意取向的最小单元或高分子链上能够独立运动的最小单元称为链段。

**多分散性：**聚合物是分子量不均一的同系物的混合物，这一性质称为多分散性

**柔顺性：**高分子链能够通过内旋转作用改变其构象的性能称为高分子链的柔顺性。高分子链能形成的构象数越多，柔顺性越大。

**动态柔性：**指在外界条件下，从一种平衡态构象转变为另一种平衡态构象的难易程度。

**静态柔顺性：**高分子链中单键取旁式旋转状态和反式旋转状态概率的偏差程度。取决于反式构象和旁氏构象之间的能量差。

**持续长度：**无限长高分子链的末端距在第一个键方向上投影的平均值，可以表征高分子链的刚性程度，值越大，刚性越大。

**刚性：**高分子链改变构象的行为受阻，不容易改变其构象的性质称为刚性。

**柔性链：**当高分子链上每个键都能完全自由旋转（自由链接链），“链段”长度就是键长

**理想的柔性链：**当高分子链上每个键都能完全自由旋转（自由链接链），“链段”长度就是键长。

**刚性链：**当主链中由共轭双键组成时，由于共轭双键因 p 电子云重叠不能内旋转，因而柔顺性差，是刚性链。

**均方末端矩：**线型高分子链的一端到另一端达到的直线距离的平方再平均，是标量

**均方旋转半径：**旋转半径的平方值的平均。是标量，越小越柔顺

**自由连接链：**假定分子是由足够多的不占体积的化学键自由结合而成，内旋转时没有键角限制和位垒障碍，其中每个键在任何方向取向的几率都相同。（极端理想化假设）

**自由旋转链：**假定链中每一个键都可以在键角所允许的方向自由转动，不考虑空间位阻对转动的影响

**等效自由连接链：**若干个键组成的一链段算作一个独立的单元，称之为“链段”，链段间自由结合，无规取向，这种链的均方末端矩与自由连接链的计算方式等效。

**高分子的无扰尺寸：**在 $\theta$ 条件下测得的高分子尺寸称为无扰尺寸（单位分子量均方末端矩的平方根称为分子无扰尺寸）

**$\theta$  条件：**分子的均方末端矩是单个分子的尺寸，必须把高分子分散在溶液中才能进行测定，随溶剂和温度的不同将产生干扰。通过选择合适的溶剂和温度，创造一个特定的条件，使溶剂分子对高分子的构象所产生的干扰可忽略不计，这一条件称之为 $\theta$ 条件。

**刚性因子：**（又称空间位阻参数，刚性比值）：为实测的无扰均方末端矩与自由旋转链的均方末端矩之比。

**特征比：**无扰链与自由连接链均方末端矩的比值。

**无规线团：**是指单键内旋转导致高分子链呈现不规则蜷曲的构象。

**高弹性限度：**若分子链为伸直链，按锯齿形计算其伸直长度为高分子链伸展的极限长度  $L_{\max}$ ，其计算方式为： $L_{\max} = nl \cos(\theta/2) = (2/3)^{1/2} nl = 0.82nl$

**链的最大拉伸比：**

## 二、问题

### 1. 高分子结构的特点

答：(1). 高分子分子量大，且由结构单元组成：结构单元可以是一种也可以是多种；结构单元间由共价键链接；结构单元可形成线型分子，支化分子，网状分子

(2). 高分子链可弯曲有柔性（因主链有内旋转的自由度）

(3). 高分子间范德华相互作用（分子间力）特别显著

(4). 高分子若存在交联，其力学性质发生很大变化，即不溶解、不熔融

(5) 高分子的聚集态有晶态与非晶态，其晶态有序性比小分子晶体低，非晶态有序程度比小分子高

(6) 高分子加工需加入填料、各种助剂、色料等，形成织态结构

## 2. 支化与交联的区别

答：交联与支化有本质区别。支化（可溶，可熔，有软化点）。交联（不溶，不熔，可膨胀）

## 3. 为什么说高分子链是蜷曲的？

答：由于热运动，分子的构象在时刻改变着，故高分子链的构象是统计性的，且由统计规律可知，分子链呈伸直构象的几率极小，呈蜷曲构象的几率较大。

## 4. 柔顺性的比较（分子结构对柔顺性的影响）

答：由于分子内旋转是导致分子链柔顺性的根本原因，而高分子链的内旋转又受其分子结构的制约，因而分子链的柔顺性与其分子结构密切相关。分子结构对柔顺性的影响有：

(1) 主链结构：1、主链完全由 C-C 键组成的碳链高分子都具有较大的柔性。如 PE、PP 和乙丙橡胶等。2、当主链中含 C-O，C-N，Si-O 键时，柔顺性好。（这是因为 O、N 原子周围的原子比 C 原子少，内旋转的位阻小；而 Si-O-Si 的键角也大于 C-C-C 键，因而其内旋转位阻更小，即使在低温下也具有良好的柔顺性。如： $-\text{Si}-\text{O}->-\text{C}-\text{O}->-\text{C}-\text{C}-$ 。）3、当主链中含非共轭双键时，虽然双键本身不会内旋转，但却使相邻单键的非键合原子（带\*原子）间距增大使内旋转较容易，柔顺性好。4、当主链中由共轭双键组成时，由于共轭双键因 p 电子云重叠不能内旋转，因而柔顺性差，是刚性链。如聚乙炔、聚苯。5、在主链中引入不能内旋转的芳环、芳杂环等环状结构，可提高分子链的刚性。

(2) 侧基：侧基的极性越大，极性基团数目越多，相互作用越强，单键内旋转越困难，分子链柔顺性越差。非极性侧基的体积越大，内旋转位阻越大，柔顺性越差。对称性侧基，可使分子链间的距离增大，相互作用减弱，柔顺性大。侧基对称性越高，分子链柔顺性越好。

(3) 支化：1、短支链使分子链间距离加大，分子间作用力减弱，从而对链柔性具有一定改善作用。2、长支链则起到阻碍单键内旋转作用，导致链柔性下降。

(4) 交联：交联使链段的运动能力降低，使链柔性下降。但是具体影响程度取决于交联程度：1、轻度交联——交联点之间的距离比较大，如果仍大于原线型大分子中链段的长度，链段的运动仍然能够发生，链柔性不会受到明显影响；2、重度交联——交联点之间的距离较小，若小于原线性大分子链段的长度，链段的运动将被交联化学键所冻结，链柔性变差，而刚性变大。

(5) 链的长短：分子链越长，分子构象数目越多，链的柔顺性越好。

(6) 分子链的规整性：分子结构愈规整，则结晶能力愈强，而高分子一旦结晶，则柔顺性大大下降，因为分子中原子和基团都被严格固定在晶格上，内旋转变得不可能。

(7) 分子间作用力与氢键：分子间作用力大，柔顺性差。分子间的作用力随着主链或侧基的极性增加而增加。但如果分子内或分子间有氢键生成，则氢键的影响要超过任何极性基团，可大大增加分子的刚性。氢键（刚性）<极性<非极性。如聚异丁烯>PE

(8) 外界因素：1、温度：温度升高，内旋转容易，柔顺性增加。如 PS 室温塑料，加热 100℃ 以上呈柔性。顺式聚 1,4 丁二烯室温温橡胶，-120℃ 刚硬。2、外加作用速度：速度缓慢时柔性，速度作用快，高分子链来不及通过内旋转而改变构象，分子链显得僵硬。3、溶剂：影响高分子的形态。

## 5. 构型与构象的区别

答：

	构象	构型
产生	单键内旋转	化学键确定
结构	属于远程结构	属于近程结构
形式	随热运动不断改变	一旦生成就稳定不变

## 第二章 聚合物的聚集态结构

### 一、名词解释

**聚集态结构**：是指高分子链之间的几何排列和堆砌状态，也称为超分子结构。聚集态可分为晶态、非晶态、取向态、液晶态等，晶态与非晶态是高分子最重要的两种聚集态。

**晶态**：是指高分子链之间规整排列和堆砌的状态，结晶形态主要有球晶、单晶、伸直链晶片、纤维状晶、串晶、树枝晶等。

同质多晶现象：由于条件变化，引起分子链构象的或堆积方式的改变，则一种高聚物可以形成几种不同的晶型。

**非晶态**：通常把聚合物分子链不具备三维有序排列的凝聚态称为非晶态。或是指高分子链之间无规排列和堆砌的状态。

**取向**：当线型高分子充分伸展的时候，其长度是其宽度的几百、几千甚至几万倍，这种结构上悬殊的不对称性，使它们在某些情况下很容易沿某特定方向作占优势的平行排列，这就是聚合物的取向。

**取向态**：聚合物的可取向结构单元在外力作用下沿外力作用方向有序排列所形成的结构，称之为聚合物的取向态结构。

**解取向**：是取向态向无序态恢复的过程，是取向的逆过程

**内聚能**：克服分子间作用力，1 摩尔的凝聚体汽化时所需要的能量  $\Delta E$ 。

**内聚能密度 (CED)**：单位体积凝聚体汽化时所需要的能量。 
$$CED = \frac{\Delta E}{V_m}$$

**溶度参数  $\delta$** ：内聚能密度的平方根，表征分子间相互作用力。  $\delta \equiv (CED)^{1/2} (J/cm^2)^{1/2}$ ，非极性高分子与溶剂的  $\delta$  越接近，越易溶解。一般认为  $|\delta_1 - \delta_2| < 1.7 \sim 2$  可以溶解。

**结晶度**：就是结晶的程度，就是结晶部分的重量或体积对全体重量或体积的百分数。

**取向度**：表征聚合物的取向程度，用取向函数 F 来表示聚合物的取向度。

**Avrami 方程**：用数学方程描述聚合物等温结晶过程。测定结晶度随时间的变化，这种方法测定的是结晶总速率（包括成核速率和生长速率）。通常用膨胀计法，由于结晶时有序排列而体积收缩，若比容在时间为 0，t 和  $\infty$  时分别为  $V_0$ ， $V_t$  和  $V_\infty$ ，则结晶过程可用 Avrami 方程描述：

$$(V_t - V_\infty) / (V_0 - V_\infty) = \frac{WL}{W_0} = \exp(-kt^n) \text{ 通过双对数作图，从斜率求 } n, \text{ 从截距求}$$

k, n 称 Avrami 指数，n=生长的空间维数+时间维数，异相成核的时间为 0，均相成核为 1，k 用来表征结晶速率，k 越大，结晶速率越快。

**均相成核**：由熔体中的高分子链段靠热运动形成有序排列的链束的晶核。

**非均相成核**：即异相成核，以外来的杂质，未完全熔融的残余结晶聚合物，分散的小颗粒固体或容器的壁为中心，吸附熔体中的高分子链作有序排列而形成的晶核。

**熔点**：平衡状态下晶体完全消失的温度

**熔限**：高分子熔融与小分子熔融过程相似，发生热力学函数（如体积、比热等）的突变，但有一个较宽的熔融温度范围，此温度范围被称为熔限

**共聚物**：高分子由二种以上的单体聚合形成的聚合物

**结晶速度**：可以用 K 和参数  $t_{1/2}$  用来反映结晶速度的大小，其中参数  $t_{1/2}$  是体积收缩率为一半时所需的时间， $t_{1/2}$  越小结晶越快，因为  $K = \ln 2 / t^{1/2}$

**缨状胶束模型:** 缨状胶束模型的基本特点是: 一个分子链可以同时穿越若干个晶区和非晶区, 在晶区中分子链互相平行排列, 在非晶区中分子链互相缠结呈卷曲无规排列。这是一个两相结构模型, 即具有规则堆砌的微晶 (或胶束) 分布在无序的非晶区基体内。这一模型解释了聚合物性能中的许多特点, 如晶区部分具有较高的强度, 而非结晶部分降低了聚合物的密度, 提供了形变的自由度等。

**折叠链模型:** Keller 提出晶区中分子链在片晶内呈规则近邻折叠, 夹在片晶之间的不规则排列链段形成非晶区。这就是折叠链模型。

**插线板模型:** Flory 认为, 组成片晶的杆是无规连接的, 即从一个片晶出来的分子链并不在其邻位处回折到同一片晶, 而是在进入非晶区后在非邻位以无规方式再回到同一片晶, 也可能进入另一片晶。非晶区中, 分子链段或无规的排列或相互有所缠绕。

**无规线团模型:** Flory 等于 1949 年提出, 非晶态聚合物中分子链的构象与在溶液中一样, 呈现无规线团状, 线团分子之间是无规缠结的, 因而非晶态聚合物以聚集态结构

**两相球粒模型:** 非晶态聚合物含有两种主要单元: 胶粒与粒间区

**单晶:** 即结晶体内部的微观粒子在三维空间呈有规律地、周期性地排列。 特点: 一定外形、长程有序。

**片晶:** 高分子链规则的近邻折叠, 进而形成片状晶体。

**球晶:** 特征是外形呈球状, 其直径通常在 0.5~100 微米之间, 具有径向对称晶体的性质, 可以再正交偏光显微镜下可呈现典型的 Maltase 黑十字图像消光环图像。球晶实际上是由许多径向发射的长条扭曲晶片组成的多晶聚集体。在晶片之间和晶片内部尚存在部分由连接组成的非晶部分。球晶的形成条件: 从熔体冷却结晶或从浓溶液中析出而形成的。

**伸直链片晶:** 在高压下结晶形成的由完全伸直的分子链平行规则排列的晶体。

**串晶:** 聚合物溶液或熔体在应力作用下或强烈的流动场中形成的具有伸直链结构的中心线, 中心线周围间隔地生长着折叠链片晶。

**液晶:** 处于液晶态下的物质。是介于完全有序晶体与各项同性液体之间的一种中间状态, 确切的说, 它是一种取向有序的流体, 它既有液体的易流动性, 又有晶体双折射各向异性的特性。

**主链型液晶:** 主链由液晶基元和柔性的链节相间组成的液晶。

**侧链型液晶:** 主链是柔性的, 刚性的液晶基元连接在侧链上的液晶。

**溶致型液晶:** 指靠溶剂溶解分散, 在一定浓度范围成为液晶态的物质。

**热致型液晶:** 指靠升高温度, 在某一温度范围内形成液晶态的物质。

**液晶态:** 为物质的一种介于液体和晶态之间的状态, 既具有液体的流动性, 也保持着晶态物质分子的某些有序性, 体现晶体的各向异性

**近晶型:** 液晶分子呈棒状或近似棒状构象, 分子间依靠所含官能团提供的垂直分子长轴方向的强有力的相互作用, 互相平行排列成二维层状结构, 分子的长轴垂直于层片平面。层片之间可以相互滑动, 但层内分子排列保持着大量二维团体有序性。分子可以在本层内活动, 但不能来往于各层之间。

**向列型:** 有序度最低, 虽棒状分子相互间保持着近晶型的平行, 但只是一维有序, 其重心位置无序, 在外力作用下, 棒状分子很容易沿流动方向取向, 并可在流动取向中相互穿越。

**胆甾型:** 一般含手性分子, 手性的存在使邻近分子的排列发生扭曲, 形成尺寸很大的螺旋结构。分子呈细长偏平状, 依靠端基的相互作用, 做此平行排列成层状结构 (类似近晶型), 但分子的长轴平行于层片平面, 层内分子排列与向列型相似

**高分子液晶:** 呈现高分子的液晶态的物质称为高分子液晶。

**液晶高分子:** 具有液晶性的高分子称为液晶高分子

**液晶的织构:** 液晶的织构, 一般指液晶薄膜 (厚度约 10-100 微米) 在光学显微镜特别是正



交偏光显微镜下用平行光所观察到的图像。

## 二、问题

### 1. 聚合物结晶的特点

答：高分子结晶的特点：(1) 晶胞由链段组成-----聚合物晶胞由一个或多个高分子链段构成。

(2) 高分子链各向异性，没有立方晶系。(3) 结晶不完善，结构复杂，晶区、非晶区及中间结构共存。

### 2. 球晶的生长过程及如何控制球晶大小

答：一、形成条件：从浓溶液析出，或从熔体冷结晶时，在不存在应力或流动的情况下形成。

1、异相成核与生长：a、由溶液中的杂质，添加剂、容器壁或其他第三组分为晶核生长的球晶。b、成核数目只与杂质数目有关。c、球晶从中心一点向外发散状生长。2、均相成核与生长：a、由聚合物分子本身形成的晶核。b、成核数目随时间增长而增长。c、随时间的增长或溶液浓度的增加，晶核不断长大为片层束，进而分支生成球晶的雏形，继续生长形成片晶球形对称排列的球晶。d、球晶中心存在两个空区。

二、控制球晶大小的方法：a、控制形成速度：将熔体急速冷却（在较低的温度范围），生成较小的球晶；缓慢冷却，则生成较大的球晶。b、采用共聚的方法：破坏链的均一性和规整性，生成较小球晶。c、外加成核剂：可获得小甚至微小的球晶。

### 3. 结晶能力的比较（结构对结晶能力的影响）

答：链的对称性好，容易结晶。

共聚单元有相同的结晶结构，则共聚物也能结晶。

柔顺性好，结晶能力强

使链容易相互靠近并做规整排列而有利于结晶。

### 4. 高分子在结晶中的构象

答：高分子链在晶体的构象：(1) 在晶态高分子中，高分子长链为满足排入晶格的要求，一般都采用比较伸展的构象，彼此平等排列，使位能最低，才能在结晶中作规整的紧密堆积。

(2) 平面锯齿形和螺旋是结晶高分子链的两种典型构象。

### 5. 如何理解高分子结晶态不是完全有序，非晶态不是完全无序

答：(1) 由于高分子的结构特点，其分子链很长，体系的粘度很大，即使温度在结晶的熔点以上，整个大分子仍不能很好地流动。(2) 从一种平衡态向另一种平衡态过渡是一松弛过程，需要很长的时间，因而不能达到热力上的平衡态。(3) 由动力学过程决定高分子中存在大量亚稳态，必然不同程度地存在其分子链间的局部有序排列，存在着一系列具有由聚合物单晶的三维有序到无规线团之间的不同规整度的非常丰富的结构形态。

### 6. 取向与结晶的异同

答：两者都与高分子凝聚态的有序性有关，但有序程度不同：a.取向态：一维或二维有序 b.结晶态：三维有序

### 7. 取向的结构单元，取向的机理

答：1、取向的结构单元：包括基团、链段、分子链、晶粒、晶片或变形的球晶等。

机理：当线型高分子充分伸展的时候，其长度是其宽度的几百、几千甚至几万倍，这种结构上悬殊的不对称性，使它们在某些情况下很容易沿某特定方向作占优势的平行排列，这就是聚合物的取向。

### 8. 分子形成液晶态的基本要素

答：1.几何外形不对称的刚性结构单元，有利于取向。2.极性基团，用以维持分间各向异性的相互作用力。3.柔性链单元，有利于形变和运动。

### 9. 液晶的晶型

答：1、按液晶分子的形状（棒状、盘碟状）、排列方式和有序性的不同，分为近晶型、向列

型、胆甾型以及盘状液晶。2、按液晶形成的条件可分为：**a.溶致液晶**：一定浓度的溶液中呈现液晶性的物质。如：核酸，蛋白质，芳族聚酰胺 PBT, PPTA (Kevlar) 和聚芳杂环 PBZT, PBO 等。**b.热致液晶**：一定温度范围内呈现液晶性的物质。如：聚芳酯 Xydar, Vector, Rodrum。**c.感应液晶**：外场（力，电，磁，光等）作用下进入液晶态的物质 ---- PE under high pressure。**d.流致液晶**：通过施加流动场而形成液晶态的物质 ----聚对苯二甲酰对氨基苯甲酰肼。

### 10.高分子液晶的流变学特性（与高分子熔体的不同）

答：1、高分子液晶：**a.各向异性** **b.粘度**随浓度或温度的提高将出现极大和极小值 **c.低剪切粘度**下液晶内刚性流动单元更容易取向

2、普通高分子熔体或浓溶液：**a.各向同性** **b.粘度**随浓度增加而单调增加 **c.粘度**随温度升高按指数规律减小

### 11.高分子液晶的分子构造及组合方式

答：主链型高分子液晶：液晶基元位于高分子主链。组合方式为：1 完全由刚性链段组成的主链，液晶温度高，多具有向列相；2 刚性和柔性交替构成的主链，液晶相态丰富。

侧链型高分子液晶：液晶基元位于高分子侧链。

## 第三章 高分子溶液

### 一、名词解释

**溶胀**：溶剂分子渗入聚合物内部，使之体积膨胀的现象

**溶解**：高分子被分散在溶剂中，整个高分子和溶剂均相混合

**理想溶液**：物理化学中把符合 *Raoult* 定律的溶液称为理想溶液。在二元小分子液体溶液中，*A* 组分的蒸气压与其摩尔分数成正比。理想溶液在混合过程中只有熵的变化，没有混合热，内能不变。

**Huggins 参数**：表示高分子与溶剂混合时相互作用能的变化。

**第二维利系数  $A_2$** ：表示高分子链段与链段之间以及高分子链段与溶剂分子之间相互作用的一种度量。

**真溶液**：溶液体系是分子分散体系，处于热力学平衡状态。

**亚浓溶液**：当稀溶液的浓度增大到某种程度后，高分子线团相互穿插交叠，整个溶液中的链段分布趋于均一，称为亚浓溶液。

**高分子溶液**：高聚物以分子状态分散在溶剂中所形成的均相聚合物。

**溶度参数**：溶度参数是内聚能密度的平方根

**极性相似原则**：极性大的聚合物溶于极性大的溶剂中，极性小的聚合物溶于极性小的溶剂中，非极性的聚合物溶于非极性的溶剂中

**溶度参数相近原则**：聚合物与溶剂的溶度参数相近时，接近无热溶液，此时的溶剂为聚合物的最好溶剂

**溶剂化原则**：溶质与溶剂上带有具相异电性的两种基团，极性强弱越接近，彼此间的结合力越大，溶解性就越好

**良溶剂**：高分子在溶剂分子中线团松散，链段间的排斥力占优势， $A_2 > 0$

**不良溶剂**：高分子在溶剂分子中线团紧缩，链段间的吸引力增大， $A_2 < 0$

**非溶剂**：

### 高分子-溶剂相互作用参数 $\chi_1$ ：

**Flory-Huggins 溶液理论**：*Flory* 和 *Huggins* 采用液体的晶格模型，用统计热力学的方法，分别推导出了高分子溶液的混合熵、混合热及混合自由能的关系式。

**Flory-Krigbaum 稀溶液理论**：该理论修正了似晶格模型中链段等几率分布的不合理假定，建立了排斥体积，状态等概念

**混合热**：混合热是存在的：实际上，由于高分子链段和溶剂分子在化学结构等方面的不同，

在混合过程中会产生一定的热效应，混合热也就反映了混合过程中相互作用能的变化。

**θ 温度:** 在某一温度下聚合物溶于某一溶剂中，其分子链段间的相互吸引力与溶剂化以及排斥体积效应所表现出的相斥力相等，无远程相互作用，高分子处于无扰状态，排斥体积为 0，该溶液的行为符合理想溶液行为，此时溶剂的过量化学位为 0，溶液为θ溶液，此时的温度称为θ温度。

**一维溶胀因子:** (扩张因子) 高分子链由于溶剂化而扩张，引出一个参数称为一位溶胀因子

$\alpha$  来表示高分子链扩张的程度。  $\alpha \equiv (\frac{\bar{h}^2}{h_0^2})^{1/2}$

**θ 条件:** 选择适当的溶剂与温度，满足过量化学位  $\Delta\mu_1^E = 0$  的条件，使高分子溶液的热力学性质与理想溶液的偏差消失，此条件为 θ 条件

**θ 溶剂:** 选择适当的溶剂与温度，满足化学位等于 0 的条件，使高分子溶液的热力学性质与理想溶液的偏差消失，此状态为 θ 状态，θ 状态下的溶剂为 θ 溶剂。

**θ 状态:** 选择适当的溶剂与温度，满足  $\Delta\mu_1^E = 0$  的条件，使高分子溶液的热力学性质与理想溶液的偏差消失。此状态为 θ 状态

**增塑剂:** 为改变聚合物的使用性能或加工性能，在其中加入一定量高沸点、低挥发性的小分子液体。

**热塑性:** 一般是线形或支链形聚合物具有可反复加热软化或熔化成型的性质。

**热固性:** 是指线形聚合物在加热或外加交联剂存在发生交联反应形成不熔不溶交联聚合物的性质。

**内增塑:** 结晶聚合物难以外增塑，这时在分子链上引入其它取代基或短的链段，使结晶破坏，分子链变柔，易于活动，起到增塑的作用

**外增塑:** 利用增塑剂破坏高分子链间的作用力，使链段运动得以实现的过程（即物理增塑）

**凝胶:** 高分子之间以化学键形成的交联结构，这是一种化学交联，加热不能溶解也不能熔融，只有化学键断裂才有使凝胶解体

**冻胶:** 是由范德华力交联形成的，这是一种物理交联，加热可以拆散范德华力的交联，使冻胶解体

**聚电解质:** 在分子链上带有可离子化基团的聚合物。

**溶胀平衡:** 交联聚合物在溶胀过程中，一方面溶剂力图渗入聚合物内部使其体积膨胀，另一方面，由于交联聚合物体积膨胀导致网状分子链向三位空间伸展，而产生弹性收缩力，力图使分子网收缩，当着两部分相反的作用相互抵消时，达到溶胀平衡。

**平衡溶胀比:** 交联聚合物在溶胀平衡时的体积与溶胀前的体积之比。

## 二、问题

### 1.高聚物溶解过程的特点

**答:** 1.高分子溶液是真溶液，但热力学性质与理想溶液相差很大。分子分散体系，热力学稳定，溶解过程可逆

2.聚合物溶解过程复杂而缓慢，先溶胀，后溶解。原因：聚合物结构复杂：分子量大小且具有多分散性;分子的形状有线形、支化和交联之分;聚集态又分为晶态和非晶态

3.交联聚合物在交联键的束缚下，只能溶胀不能溶解。(溶胀：溶剂分子渗入聚合物内部，使之体积膨胀的现象。)

4.溶解度与分子量有关：1、线形分子：随分子量增大，溶解度下降;2、交联分子：随交联度增大，溶胀度减小



5.溶解度与聚集态有关：1、非晶态比晶态聚合物容易溶解；2、晶态聚合物因满足两个条件：先吸热，后溶解；先熔融，后溶解；3、随结晶度增大，溶解度下降

6.极性结晶聚合物常温下不溶解，要溶解有两方式：1 先熔融，后溶解；2 选择强极性溶剂

### 2.溶剂选择的三原则

答：a 极性相近原则：极性大的聚合物溶于极性大的溶剂中；极性小的聚合物溶于极性小的溶剂中；非极性的聚合物溶于非极性的溶剂中。

b 溶剂化原则：溶质与溶剂上带有具相异电性的两种基团，极性强弱越接近，彼此间的结合力越大，溶解性就越好。

c 溶度参数相近原则 d.高分子-溶剂相互作用参数原则

### 3.CED 与溶度参数的测量

答：CED 为内聚能密度。溶度参数是内聚能密度的平方根。 $\delta \equiv (CED)^{\frac{1}{2}}$

### 4.溶解过程的热力学分析

答：(1) 溶解过程中体系熵的增加很多，但吸热量不大，是次要因素。

(2) 体系熵的增加量，如以溶解高分子的分子数目计算，则熵的增加要比相同数目的小分子大，而如以高分子的链段为单位计算，则熵的增加又要比小分子小，其原因在于高分子具有的长链结构，链段之间要受到化学键连接的限制。

### 5.高分子溶液的性质

答：高分子溶液是真溶液，但热力学性质与理想溶液相差很大。分子分散体系，热力学稳定，溶解过程可逆

### 6.与理想溶液相比较，高分子溶液的偏差

答：： $\chi_1 < 0$ ，溶剂对高分子的作用强，是良溶剂。

$\chi_1 < 1/2$ ，一般高分子可溶解，作溶剂。

$\chi_1 > 1/2$ ，一般高分子难溶解，作不良溶剂。

$\chi_1 = 1/2$ ，为  $\theta$  溶剂，此时溶液对理想溶液的偏差消失，服从理想溶液的热力学规律。

### 7. $\theta$ 温度与 $\chi_1$ 的物理意义

答： $\theta$  条件：选择适当的溶剂与温度，满足  $\chi_1 = 0$  的条件，使高分子溶液的热力学性质与理想溶液的偏差消失，此条件为  $\theta$  条件，此状态为  $\theta$  状态。 $\theta$  状态下的溶剂为  $\theta$  溶剂， $\theta$  状态下的温度为  $\theta$  温度。

### 8. $\theta$ 溶液是否等于理想溶液

答： $\theta$  溶液不等于理想溶液。因为  $\theta$  状态下，高分子链段—溶剂的相互作用参数  $\chi_1 = 1/2$ ，

$T = \theta$ ， $\kappa_1, \psi_1$  相等但并不一定等于 0，此时： $\overline{\Delta H_1^E} = RT \kappa_1 \phi_2^2$ ， $\Delta H_m \neq 0$ ，即偏摩尔混合

热和偏摩尔混合熵都不是理想的，只是两者的效应刚巧相互抵消了，使  $\Delta \mu_1^E$  等于 0，使  $\theta$

状态的  $\theta$  溶液微观状态类似于理想溶液，宏观热力学性质遵从理想溶液的规律。结论： $\theta$  溶液并不满足真正高分子理想溶液的条件，但自由能、化学位等有关热力学性质可按理想溶液处理。

### 9.冻胶与凝胶的区别

答：冻胶：是由范德华力交联形成的，这是一种物理交联，加热可以拆散范德华力的交联，使冻胶解体。

凝胶：高分子之间以化学键形成的交联结构，这是一种化学交联，加热不能溶解也不能熔融，只有化学键断裂才有使凝胶解体。

## 第四章 聚合物的分子量和分子量分布

### 一、名词解释

**级分:**在测定聚合物分子量分布时,采用实验分级方法按照分子量由小到大划分不同的等级,对应有相应的摩尔数或质量,被称为级分。

**分级:**聚合物的多分散性在分子量方面表现为,由大小不同分子量组成的同系物的混合物,为了测定聚合物相对分子量的分布状况,需采用实验分级方法来进行,即按照分子量由小到大划分不同的级分,并测得该级分的摩尔数或质量

**多分散性:**聚合物是分子量不均一的同系物的混合物,这一性质称为多分散性。

**数均分子量:**  $\langle M \rangle_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum \overline{N_i} M_i$  以数量为统计权重的平均相对分子质量。

**重均分子量:**  $\langle M \rangle_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum \overline{w_i} M_i$  以重量为统计权重的平均相对分子质量。

**Z 均分子量:**  $z_i = W_i M_i$

**粘均分子量:**  $\langle M \rangle_\eta = \left( \sum \overline{W_i} M_i^\alpha \right)^{1/\alpha}$   $0.5 \leq \alpha \leq 1$  用稀溶液黏度发测得的平均相对分子质量。

**数量微分分布函数:**是表示聚合物组分的分子分数与相对分子质量之间关系的函数。

**质量微分分布函数:**是表示聚合物组分的质量分数与相对分子质量之间关系的函数。

**黏度:**液体流动速度梯度(剪切速率)为  $1\text{s}^{-1}$  时,单位面积上所受到的阻力(剪切力)。

**相对粘度:**常用溶液和纯溶剂的粘度之比

**增比黏度:**溶液黏度相对于纯溶剂黏度增加的分,即溶液黏度的相对增量。

**比浓粘度:**增比黏度与浓度之比。

**比浓对数粘度:**相对黏度的自然对数与浓度之比。

**特性粘度:**浓度趋于 0 时,单位浓度的增加对溶液的增比浓度或相对粘度对数的贡献。其数值不随溶液浓度的大小而变化,但随浓度的表示方法而异。

**表观粘度:**剪切应力与剪切速率之比,即某一剪切速率下流动曲线上的点与原点相连的直线的斜率。

**零切粘度:**剪切速率趋于 0 时的粘度。

**非牛顿指数:**非牛顿流体与牛顿流体的偏离程度。

**非牛顿流体:**聚合物的熔体、浓溶液等不符合牛顿流动定律的流体。

**牛顿流体:**层流时符合切力与流动速度梯度成正比规律的流体。

**宾汉流体:**剪切应力与剪切速率呈线性关系,但只有当剪应力大于屈服剪应力时才开始流动。流体在静止时存在凝胶结构。

**触变性流体:**在恒定剪切速率下粘度随时间增加而降低的液体。

**震凝性流体:**在恒定剪切速率下粘度随时间增加而升高的液体。

**假塑性流体:**流变行为与时间无关,粘度随剪切速率的增加而减小的流体。

**散射角:**散射光方向与入射光方向之间的夹角。

**外干涉:**是从溶液中某一分子所发出的散射光与从另一分子所发出的散射光之间的相互干涉。

**内干涉:**是从溶液中分子的某一部分发出的散射光与从用一份子的另一部分发出的散射光之间的相互干涉。

**瑞利因子：**单位散射体积所产生的散射光强与入射光强之比乘以观察距离的平方。

**散射体积：**指能被入射光照射到而同时又能被检测器观察到的体积。

**小粒子：**指尺寸小于光的波长的二十分之一的分子。

**普适标定：**指用一对所有聚合物都普遍使用的标定参数进行标定，订出标定关系，常用 $[\eta]_M$ 作为普适标定参数。

**Mark - Houwink 关系式：** $[\eta] = K M^\alpha$

多分散系数：
$$g = \left( \frac{\langle M \rangle_z}{\langle M \rangle_w} - 1 \right)^{1/2}$$

**分布宽度指数：** $d = \frac{\langle M \rangle_w}{\langle M \rangle_n}$ 是指试样各个分子量与平均分子量之间的差值的平方平均值。

**简答题**

1、数均、重均、Z均和粘均分子量之间有何关系，写出关系式，给它们的大小排序

答：数均分子量： $\langle M \rangle_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum \overline{N_i} M_i$

重均分子量： $\langle M \rangle_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum \overline{w_i} M_i$

Z均分子量： $z_i = W_i M_i$

粘均分子量： $\langle M \rangle_\eta = \left( \sum \overline{w_i} M_i^\alpha \right)^{1/\alpha} \quad 0.5 \leq \alpha \leq 1$

2、什么是依数性？数均和重均分子量哪种平均分子量是基于依数性的

答：A、依数性：在溶剂中加入不挥发性的溶质后，溶液的蒸气压下降，导致溶液的沸点升高，溶液的冰点下降。

B、数均分子量

3、什么情况下数均和重均分子量相等

答：因为： $N_i = M_i / W_i$ ， $\langle M \rangle_n = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} M_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}}$

4、如果分子量为100000的2g和分子量为10000的2gPS相混，其数均和重均分子量各为多少？

答：

## 第五章 聚合物的转变与松弛

### 一、名词解释

**玻璃化转变：** $T_g$  是聚合物由玻璃态向高弹态转变的转变温度，也是链段冻结或解冻的温度

**玻璃化转变温度：**整个大分子链还无法运动，但链段开始发生运动，模量下降 3~4 个数量级。对应的温度为玻璃化温度  $T_g$ 。

**粘流温度：** $T_f$  是聚合物由高弹态向粘流态转变的转变温度，也是大分子链解冻的温度

**熔融指数：**在一定温度下，熔融状态的高聚物在一定负荷下，十分钟内从规定直径和长度的标准毛细管中流出的重量。

**门尼粘度：**在一定温度（通常为  $100^\circ\text{C}$ ）和一定转子转速下测得的未交联生胶料在一定时刻对转子转动的阻力。

**力学状态：**当温度在一定范围内变化时，大分子具有不同的运动状态，聚合物宏观表现出不同的力学状态

**玻璃态：**玻璃态是聚合物在  $T_g$  以下的一种力学状态，此状态下聚合物类似玻璃，常为脆性的，形变量很小，为可逆的普弹形变，应力应变可用虎克弹性定律来描述，具有普弹性，模量为  $10^4 \sim 10^{11} \text{ Pa}$

普弹性：即虎克型弹性，形变与受力的大小成正比，当外力除去后形变能立刻回复。

**高弹态：**高弹态是聚合物在  $T_g \sim T_f$  之间的一种力学状态，此状态下聚合物的形变与时间有关，具有松弛特性，表现为可逆的高弹形变，形变量很大，为高弹形变，模量进一步降低，聚合物表现为橡胶行为

**粘流态：**粘流态是聚合物在  $T_f \sim T_d$  之间的一种力学状态，此状态下大分子链受外力作用时发生位移，且无法回复。聚合物表现出与小分子液体类似的流动行为，只是粘度较分子液体大出很多

粘流活化能：分子向孔穴跃迁时克服周围分子的作用所需要的能量。

**塑料耐热性：**用塑料的玻璃化转变温度来衡量，因为玻璃化转变温度是塑料的使用上限温度。

**橡胶耐寒性：**用橡胶的玻璃化转变温度来衡量，因为玻璃化转变温度是橡胶的使用下限温度。

**形变-温度曲线：**将一定尺寸的非晶态聚合物在一定应力作用下，以一定速度升高温度，同时测定样品形变随温度的变化，可以得到温度—形变曲线(也称为热—机械曲线)

**热塑性塑料：**塑料为线型或支链型高分子，加热可以进入粘流态进行成型加工，可反复进行加工的过程。

**热固性塑料：**塑料为网状交联的高分子，一旦成型后加热不能进入粘流态进行再次成型加工。

**增塑作用：**降低  $T_g$ ，同时转变温度变宽

**共混：**通过物理或化学方法，使几种材料均匀混合，以提高材料性能的方法。

物理共混：将两种聚合物在熔体或溶液状态下机械共混后，经冷却固化或沉淀剂共沉淀的方法而得到。

化学共混：通过接枝或嵌段的方法将两种聚合物通过化学键结合在一起。

**雾点：**共混物刚刚产生相分离时的温度称为雾点。雾点越低，制品的耐低温性能越好。

**低临界共溶温度：**指低温互溶，高温分相的临界共溶温度。

**高临界共溶温度：**指高温互溶，低温分相的临界共溶温度。

**增塑：**为了改进某些聚合物的柔软性能，或者为了加工成型的需要，常常在聚合物中加入高沸点、低挥发性并能与聚合物混溶的小分子液体。

**运动单元的多重性：**聚合物的分子运动除了整个分子的运动（即布朗运动）外还有链段、链节、侧基、支链等的运动（称微布朗运动）

**玻璃化转变的多维性：**改变其它因素，温度不变，也可以观察到玻璃化转变，称为玻璃化转变的多维性

**自由体积理论：**理论认为：随 T 降低，f 逐渐减少，达 T<sub>g</sub> 时 f 达最低值，进入玻璃态，由于链段被冻结，自由体积也被冻结，并保持恒定，T<sub>g</sub> 以下无足够的空间进行分子链构象调整，*玻璃态可视为等自由体积状态*

**等自由体积状态：**玻璃态可视为等自由体积状态

**自由体积分数：** $f = V_f/V$

**松弛时间：**表示形变固定时由于粘性流动使应力减少到起始应力的 1/e 倍所需的时间。

**推迟时间：**指应变达到极大值的 1-1/e 倍时所需的时间。

**熔融：**是物质从结晶状态变为液态的过程

**软化点：**维卡耐热温度、热变形温度、马丁耐热温度等统称软化点

**马丁耐热温度：**指升温速度为每小时 50 摄氏度的情况下，标准试条受弯曲应力 50Kg/cm<sup>2</sup> 时，试条弯曲使指示器下降 6mm 的温度。

**热变形温度：**热变形温度是塑料试样浸在一种等速升温的液体传热介质中，在简支梁弯曲负载作用下，试样弯曲变形达到规定值时的测定温度

**维卡软化温度：**维卡软化温度是塑料与液体传热介质中，在一定的负荷和一定的等速升下，试样被 1mm<sup>2</sup> 针头压入 1mm 时的温度

**退火：**在聚合物成型时采用较慢的冷却速率或者成型后将制品在较高温度下进行热处理，可以使结晶充分、完善，晶粒增大，从而使制品的结晶度和熔点增加

**淬火：**在聚合物成型过程中将聚合物熔体迅速冷却至低温，避开快速结晶区域，从而降低结晶度和结晶完善程度，使熔点下降

**挤出胀大（离模膨胀，巴拉斯效应）：**当高聚物熔体从小孔，毛细管或狭缝挤出时，挤出物的直径或厚度会明显地大于模口的尺寸的现象。

**挤出胀大比：**挤出物的最大直径与口模直径的比值。

**爬杆效应：**当聚合物熔体搅拌时，熔体会沿旋转轴向上爬升的现象。

**不稳定流动和熔体破裂现象：**聚合物熔体通过流道从磨口挤出时，当剪切速率增大到超过某一临界值时，随剪切速率的继续增大，挤出物的外观将以此表现出表面粗糙、不光滑、粗细不均、周期性起伏、直至勃列成碎块的现象。

## 二、问题

### 1. 高分子热运动的特点

答：运动单元的多样性、分子运动的时间依赖性、分子运动的温度依赖性

### 2. 聚合物的力学状态，玻璃态，高弹态，粘流态的异同

答：

	差别	共性
玻璃态	形变小，为可逆形变	相态均为液相
高弹态	形变大，为可逆形变	
粘流态	形变极大，模量极小 可流动，为不可逆形变	
T <sub>g</sub>	是链段解冻的温度 对应玻璃化转变区	是力学转变温度，不是相转变温度
T <sub>f</sub>	是大分子解冻的温度 对应粘流转变区	是统计平均值，不是精确温度点

### 3. T<sub>g</sub> 与 T<sub>f</sub> 的异同

答：T<sub>g</sub> 是聚合物由玻璃态向高弹态转变的转变温度，也是链段冻结或解冻的温度。T<sub>f</sub> 是聚



合物由高弹态向粘流态转变的转变温度，也是大分子链解冻的温度。

#### 4.分子量对应力形变曲线形状的影响

答：分子量低，链段与分子整个链运动相当， $T_g$  与  $T_f$  重合----导致无高弹态。

高弹态、粘流态和过渡区随分子量增加而变宽

#### 5.结晶高聚物的力学状态

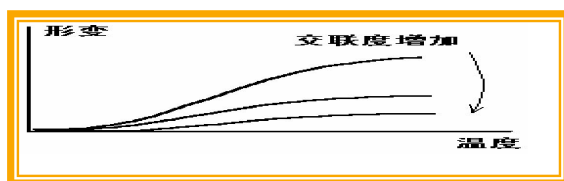
答：(1) 当分子量适中为  $M_4$  时， $T_g$  无明显转折， $T_m$  时克服晶格能，晶格被破坏，晶区熔融，高分子链热运动加剧，无高弹态，直接进入粘流态， $T_m \geq T_f$ 。

(2) 分子量很大时， $T_f > T_m$ ，晶区熔融后，材料仍未呈现粘流态，出现有高弹态，直到温度达  $T_f$  以上才进入粘流态。

#### 6.交联高聚物的力学状态

答：交联使高分子间以化学键力结合，若不破坏化学键，分子链间不能相对位移，所以不仅形变能力随交联度的提高而变差，且不存在粘流态，当交联度增高至一定程度，也不出现高

弹态。



#### 7.玻璃化温度 $T_g$ 的比较（影响因素）

答：三方面影响  $T_g$  的因素：

1.化学结构的影响。(1) (i) 主链柔性增大， $T_g$  下降；(ii) 引入环状结构，主链刚性增大， $T_g$  也增大。(2) (i) 极性取代基：极性越大，内旋转受阻程度及分子间相互作用越大， $T_g$  也随之升高。(ii) 非极性基团对  $T_g$  的影响主要表现为空间位阻效应，侧基体积越大，位阻越明显， $T_g$  升高。(iii) 对称性取代基由于对称性使极性部分相互抵消，柔性增加， $T_g$  下降。

(iiii) 取代基的柔性（内增塑作用）长而柔性的侧基反而使玻璃化转变温度降低。(3) 构型：全同  $T_g <$  间同  $T_g$ ；顺式  $T_g <$  反式  $T_g$ 。(4) 改变分子量： $M < M_c$ ， $T_g$  随  $M$  增加而升高； $M > M_c$ ， $T_g$  与  $M$  无关； $T_g(\infty)$  - 临界分子量  $M_c$  时聚合物的  $T_g$ 。(5) 链间相互作用增大，柔性下降， $T_g$  增高侧基的极性越强， $T_g$  越高。(i) 侧基的极性越强， $T_g$  越高。(ii) 分子间氢键可使  $T_g$  显著升高。(iii) 含离子聚合物间的离子键对  $T_g$  很高。(6) 作用力增大， $T_g$  升高。(7) 实验条件：降温速度快，测定的  $T_g$  高。

2.其他结构因素的影响。(1) 增塑 (2) 共聚 (3) 共混 (4) 改变分子量 (5) 交联

3.外界条件的影响。(1) 升降温速度 (2) 外力作用的速度或频率 (3) 张力和压力

#### 8.粘流温度 $T_f$ 的比较（影响因素）

答：1. 链结构影响。2. 分子量的影响：分子量越大， $T_f$  越高。3. 分子间力的影响

#### 9.结晶度大小对聚合物性能的影响

答：结晶度高，材料拉伸强度、模量、硬度高，断裂伸长率减少，冲击强度稍有下降。

#### 10.结晶高聚物的熔融过程是不是热力学的一级相转变

答：实验证明，不同结晶条件下获得的同种聚合物的不同试样，可得到相同的转折温度  $T_m$ ，这证明熔融过程是热力学一级相转变过程，与低分子晶体比较可有结晶程度的差别，没有本质的不同

#### 11.为什么高聚物会出现熔限（边熔融边升温的现象）

答：这是由于在结晶聚合物中存在着完善程度不同的晶体：

(1) 晶粒的大小不同；(2) 晶区内部大分子有序排列的程度不同。

结晶熔融过程是由分子链排列的有序化向无序化转变的过程。当聚合物受热后，结晶不完善的晶粒、有序化排列不充分的结晶区域由于稳定性差，在较低的温度下就会发生熔融，而结

晶比较完善的区域则要在较高的温度下才会熔融。所以在通常的升温速率下高分子结晶不可能同时熔融，只会出现一个较宽的熔限。

## 12. 聚合物熔点的影响因素

答：三大影响因素：（1）高分链结构对  $T_m$  的影响（2）稀释效应与晶片厚度对  $T_m$  的影响（3）结晶温度对  $T_m$  的影响

## 13. 分子运动的时间依赖性与温度依赖性

答：分子运动的时间依赖性是在一定的温度和外场（力场、电场、磁场）作用下，聚合物从一种平衡态通过分子运动过渡到另一种与外界条件相适应的平衡态总是需要时间的现象（无法瞬时完成）。

分子运动的温度依赖性表现为升高温度对分子运动具有双重作用：一、增加分子热运动的动能。二、体积膨胀增加了分子间的自由体积

## 14. $T_g, T_m, T_f, T_b, T_d$ 的定义与使用价值

答：玻璃化温度  $T_g$ ：定义：是聚合物由玻璃态向高弹态转变的转变温度，也是链段冻结或解冻的温度。使用价值：是非结晶聚合物作为塑料使用的最高温度，是作为橡胶使用的最低温度。

熔点  $T_m$ ：定义：平衡状态下晶体完全消失的温度。使用价值：是晶态聚合物用于塑料和纤维时的最高使用温度，又是它们的耐热温度和成型加工的最低温度。

粘流温度  $T_f$ ：定义：是聚合物由高态向粘流态转变的转变温度，也是大分子解冻，熔化后发生粘性流动的温度。使用价值：是非结晶聚合物成型加工的最低温度

热分解温度  $T_b$ ：定义：在加热条件下，聚合物开始发生分解、降解等化学反应的温度。使用价值：是聚合物材料成型加工的最高温度。

脆化温度  $T_d$ ：定义：在受强外力作用进，聚合物从韧性断裂转变为脆性断裂时的温度。使用价值：是塑料、纤维使用的最低温度

## 15. 增塑剂为什么会使 $T_g$ 降低？

答：低分子量的增塑剂有比纯聚合物更多的自由体积；增塑剂和聚合物自由体积有加和性；增塑后的聚合物比单纯的聚合物有更多的自由体积； $T_g$  之下为等自由体积状态（ $f_g=2.5\%$ ）；必然导致增塑的聚合物要进入玻璃态必须冷到更低的温度。

## 16. 玻璃化转变的实质

答：（1） $T_g$  值不固定，与热历史有关。（2）转变的级数（3）平衡问题（4）分子运动的松弛（5）多重结构。结论： $T_g$  是许多转变的总结果。

## 17. 聚合物制品的热处理的两个手段及意义

答：（1）退火（2）淬火

退火 —— 在聚合物成型时采用较慢的冷却速率或者成型后将制品在较高温度下进行热处理，可以使结晶充分、完善，晶粒增大，从而使制品的结晶度和熔点增加。

淬火 —— 在聚合物成型过程中将聚合物熔体迅速冷却至低温，避开快速结晶区域，从而降低结晶度和结晶完善程度，使熔点下降。

## 第六章 橡胶弹性

### 一、名词解释

**高弹性：**橡胶处于高弹态显示出的弹性，其特点是弹性的模量很小形变很大，形变是个力学松弛过程且形变时伴有热效应。

**熵弹性：**理想高弹性等温形变过程，只引起熵变，对内部保持不变，即只有熵的变化对理想高弹性的弹性有贡献，这种弹性称为熵弹性。

**理想弹性体：**等温形变过程中内能保持不变的弹性体为理想弹性体。

**热塑性弹性体：**一种兼有塑料和橡胶特性、在常温下显示 橡胶高弹性、高温下又能塑化成型的高分子材料-----也称为第三代橡胶。

**永久变形：**由于粘性流动是不能回复的，因此对线形高聚物来说，当外力除去后总会留下一部分不能回复的形变，称为永久变形

**仿射形变假定：**在橡胶弹性体的统计推导中，假定橡胶交联网中的交联点在形变前后都是固定在其平均位置上的，形变时，这些交联点与橡胶试样的宏观变形相同的比例移动，此为仿射性变假定。

**真应力：**由测量瞬间负荷和截面积计算得到的应力。

**热弹效应：**橡胶被拉伸时会发热，回缩时会吸热，而且伸长时的热效应会随伸长率而增加。

**热弹转变现象：**当伸长率小于 10%时，F 对 T 的曲线斜率会变成负值的现象。

$$\text{贮能函数: } W = \frac{1}{2} \nu k T \left( \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \frac{1}{\lambda_1^2 \lambda_2^2} - 3 \right)$$

$$\text{橡胶状态方程: } t_1 - t_2 = \nu_o k T (\lambda_1^2 - \lambda_2^2), \quad t_2 - t_3 = \nu_o k T (\lambda_2^2 - \lambda_3^2), \\ t_3 - t_1 = \nu_o k T (\lambda_3^2 - \lambda_1^2)$$

### 二、问题

#### 1.提高橡胶耐热性的手段和耐寒性的手段

答：提高耐热性手段：i、改变橡胶的主链结构；ii、改变取代基的结构；iii、改变交联链的结构。

提高耐寒性的手段：降低 Tg，避免结晶

#### 2.高弹性的特点，为什么聚合物具有高弹性，在什么情况下要求聚合物充分体现高弹性，什么情况下应设法避免高弹性

答：特点：A、弹性形变大 B、弹性模量小 C、弹性模量随绝对温度的增高成正比增加。D、形变时有明显的热效应

适度交联可以阻止分子链间质心发生位移的粘性流动，使其充分显示高弹性。

#### 3.形变时伴有热效应的原因

答：恒温可逆过程：  $dQ = TdS$ ,

当拉伸时  $dl > 0$ ,  $dS < 0$ ,  $dQ < 0$  拉伸放热,

回缩时  $dl < 0$ ,  $dS > 0$ ,  $dQ > 0$  回缩吸热

这就解释了橡胶在拉伸中会放热的道理,也称为橡胶弹性的热效应（热弹效应）

#### 4.热弹倒置现象及校正方法

答：在拉伸比  $< 10\%$ 时，出现应力随温度的升高而下降的情况。称为热弹倒置现象。

校正方法:以实验温度下的未应变长度为基础计算出实际的伸长率，这时不同温度下的应力-伸长率曲线均通过原点，任何给定应变下的力都几乎精确地正比于绝对温度。从而消除热弹

倒置效应。

#### **5.解释为什么聚合物的高弹性具有气、液、固三态的特征**

答：作为橡胶的高分子具有柔性、长链结构，使其卷曲分子在外力作用下通过链段运动改变构象而舒展开来，除去外力后恢复到卷曲状态。

橡胶的适度交联可以阻止分子链间质心发生位移的粘性流动使其充分显示高弹性。

#### **6.热塑性弹性体的结构特征并举例**

答：嵌段共聚型 TPE。Tg 较低、显示橡胶弹性-----为“橡胶段（软段）”作“分散相”；Tg 或 Tm 较高的约束成分-----为“塑料段（硬段）”作“连续相”。例：阴离子聚合得到的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）三嵌段共聚物。其中：PB 为“橡胶段（软段）”作“分散相”；PS 为“塑料段（硬段）”作“连续相”；

共混型 TPE。共混技术有三种：简单机械共混、部分动态硫化共混、动态硫化共混，例：热塑性乙丙橡胶

## 第七章 聚合物的粘弹性

### 一、名词解释

**粘弹性：**是材料对外界作用力的不同响应情况。对于聚合物，其力学性质可同时兼有不可回复的永久形变和可回复的弹性形变，介于理想弹性体和理想粘性体之间，形变与时间有关，但不是线性关系。此性质就是粘弹性。

**线性粘弹性：**粘弹性可由服从虎克定律的线性弹性行为和服从牛顿定律的线性粘性行为的组合来描述。

**动态粘弹性：**是应力或应变是交变的条件下得到的粘弹性，滞后现象和力学损耗（内耗）就属于动态粘弹性。

**力学松弛：**聚合物的力学性质随时间的变化统称为力学松弛，包括蠕变、应力松弛、之后和内耗等。

**蠕变：**一定温度与恒定应力作用下，试样应变随时间增加而逐渐增大的现象。

**应力松弛：**一定温度与应变恒定条件下，试样内部应力随时间增加而逐渐衰减的现象。

**滞后现象：**一定温度与循环（交变）应力作用下，试样应变滞后于应力变化的现象。

**内耗：**（力学松弛）出现滞后现象，使形变的变化落后于应力的变化，则每一循环变化中就要消耗功。

**滞后圈：**以应力-应变关系作图时，所得的曲线在施加几次交变应力后就封闭成环，称为滞后环或滞后圈，此圈越大，力学损耗越大

**滞后：**聚合物在交变应力作用下，形变落后于应力变化的现象。

**力学损耗：**聚合物在应力作用下，形变的变化落后于应力的变化，发生滞后现象，每一个循环变化中就要消耗功，这个功就是力学损耗。

**损耗角正切：**损耗角的正切可表示为任意两个相对应的损耗参数与储能参数的比值：

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{D''}{D'} = \frac{G''}{G'} = \frac{J''}{J'}$$

**蠕变曲线：**由一个弹簧和一个粘壶串联而成。体系的总应变为两个元件各自的应变之和。体系的总应力与元件各自的应力彼此相等。

**理想弹簧：**力学性质符合虎克定律，应力正比于应变，比例系数为杨氏模量，在粘弹性的力学模型中用以模拟普弹性变。

**理想粘壶：**服从牛顿流体定律，在粘弹性的力学模型中用以模拟粘性形变。

**Maxwell 模型：**由一个弹簧和一个粘壶串联而成。体系的总应变为两个元件各自的应变之和。体系的总应力与元件各自的应力彼此相等。用以模拟线性聚合物的应力松弛。

**Voigt-Kelvin 模型：**是由一个弹簧和一个粘壶并联而成。体系的总应力为两个元件各自的应力之和。体系的总应变与元件各自的应变相等。用于模拟交联聚合物的蠕变。

**四元件模型：**可看成一个 Maxwell 单元和 Voigt 单元串联而成的。用于模拟线性聚合物的蠕变。

**次级松弛：**温度低于玻璃化转变的松弛过程统称为次级松弛。用  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$   $\delta$  来命名，不同的松弛与不同的分子运动相关。

**移动因子：** $a_T$  是温度 T 时粘弹性参数（模量、柔量、力学损耗等）转换为参考温度  $T_s$  时的参数在时间或频率坐标上和移动量。 $a_T = \tau/\tau_s$

**动态力学形为：**

**Boltzmann 叠加原理：**对于聚合物材料的蠕变过程，形变是整个负荷历史的函数，每一次阶跃式加负荷对以后应变的贡献是独立的，最终形变等于各个所加负荷所贡献的形变的加和。



**时温等效原理:** 升高温度和延长观察时间对分子运动是等效的, 对于聚合物的粘弹性行为也是等效的。这种等效性即被称为时温等效原理。

**WLF 方程:** 根据时温等效原理, 对于任何松弛过程, 升高温度和延长时间是等效的; 同样, 降低温度与缩短时间也是等效的, 二者的关系即为 WLF 方程。 
$$\text{Log}(\alpha_T) = \frac{C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$

## 二、问题

### 1. 聚合物为什么会发生应力松弛, 什么是松弛时间及松弛时间的物理意义

**答:** 应力松弛; 分子处于不平衡的构象要逐渐过渡到平衡构象, 链段顺着外力的方向运动以减少或消除内部应力。

松弛时间  $\tau$  是一个特征时间:  $\tau = \eta / E$

物理意义: 应力松弛到初始应力的 0.368 倍时所需的时间称为松弛时间。松弛时间越长, 该模型越接近理想弹性体。

### 2. 力学损耗的定性比较

**答:** 粘弹性材料的应变变化跟不上应力的变化, 因而在循环变化过程中要消耗能量, 这种消耗称为力学损耗或内耗。滞后现象越严重, 内耗越大。 
$$\Delta W = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \delta_0$$

- 如果  $\delta = 0$ , 则  $\Delta W = 0$ , 这意味着所有能量都以弹性能量的形式存储起来, 没有热耗散。
- 如果  $\delta = 90^\circ$ , 则  $\Delta W \rightarrow \max$ , 这意味着所有能量都耗散掉了。
- 以应力-应变关系作图时, 所得的曲线在施加几次交变应力后就封闭成环, 称为滞后环或滞后圈, 此圈越大, 力学损耗越大

### 3. Maxwell 模拟应力松弛过程

**答:** 有总应变恒定, 所以  $d\varepsilon/dt=0$ , 因此: 
$$\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$

当  $t=0$  时,  $\sigma = \sigma_0$ , 有: 
$$\int_{\sigma_0}^{\sigma(t)} \frac{d\sigma}{\sigma} = - \int_0^t \frac{E}{\eta} dt$$

得到应力随时间的变化为:  $\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau}$  式中:  $\tau$  称为松弛时间。

有应力松弛模量的表达式:  $E(t) = E(0) e^{-t/\tau}$

### 4. Voigt-Kelvin 模拟交联高聚物的蠕变

**答:** 对于蠕变过程,  $\sigma = \sigma_0$  为常数, 有: 
$$\frac{d\varepsilon(t)}{\sigma_0 - E\varepsilon(t)} = \frac{dt}{\eta}$$

当  $t=0$  时,  $\varepsilon = 0$ , 积分上式有:  $\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} (1 - e^{-\tau/t}) = \varepsilon(\infty) (1 - e^{-\tau/t})$  (蠕变方程)

式中  $\varepsilon(\infty)$  为  $t \rightarrow \infty$  时的平衡应变,

$\tau = \eta / E$  称为推迟时间。

有蠕变柔量为:  $D(t) = D(1 - e^{-t/\tau})$

在蠕变回复过程中， $\sigma = 0$ ，所以有： $E\varepsilon(t) + \eta \frac{d\varepsilon(t)}{dt} = 0$

以 $\varepsilon(0)$ 表示开始回复时的应变，积分上式得 $\varepsilon(t) = \varepsilon(0)e^{-\tau/t}$ （蠕变回复方程）

#### 5. 四元件模型模拟线型高聚物的蠕变

答：四元件模型描述蠕变过程的运动方程为： $\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - e^{-\tau/t}\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t$

蠕变柔量可表示为： $D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left(1 - e^{-\tau/t}\right) + \frac{t}{\eta_3}$

#### 6. 聚合物粘弹性表现最明显的温度区间

答：只有在  $T_g$  附近，聚合物应力松弛现象最为明显。

#### 7. 线形和交联聚合物在应力松弛与蠕变中的区别？

答：应力松弛和蠕变是一个问题的两个方面，都反映了高聚物内部分子的三种运动情况：当高聚物一开始被拉长时，其中分子处于不平衡的构象，要逐渐过渡到平衡的构象，也就是链段要顺着外力的方向来运动以减少或消除内部应力。

## 第八章 聚合物的屈服和断裂

### 一、名词解释

**弹性：**材料受到外力作用时发生形变，外力撤除时形变能够恢复的性质。

**塑性：**材料受到外力作用时发生形变，此形变为永久形变，外力撤除时形变不能恢复的性质。

**应力：**材料发生宏观形变时，单位体积上，材料内部抵抗外力而产生的附加内力。（与外力相等） $\sigma = F/A_0$

**应变：**材料受到外力作用时，它的几何形状和尺寸将发生改变。 $\epsilon = \Delta l / l_0$

**模量：**在形变范围内，单位应变所需应力的大小。

**柔量：**模量的倒数。

**剪切流动：**速度梯度的方向与流动方向相垂直。

**拉伸流动：**速度梯度的方向与流动方向相一致。

**泊松比：**在拉伸试验中，材料横向单位宽度的减少和纵向单位长度的增加之比。

$$\nu = \frac{\Delta m / m}{\Delta l / l} = \frac{-\epsilon_{\epsilon}}{\epsilon} = \frac{\text{横向单位宽度的减小}}{\text{纵向单位宽度的增加}}$$

**拉伸强度：** $\sigma_t = \frac{f_{\max}}{b \cdot d}$  断裂前最大载荷与试样的截面积的比值。

**抗冲强度：** $\sigma_i = \frac{W}{b \cdot d}$  ( $\text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2$ ) 试样受冲击而断裂时单位面积所吸收的能量。

**抗弯强度：**材料在弯曲负荷作用下破裂或达到规定挠度时能承受的最大应力

**杨氏模量（拉伸模量）：** $E = \frac{\Delta f / b \cdot d}{\Delta l / l_0}$

**剪切模量（刚性模量）：** $G = \frac{F/A}{\tan \theta} = \frac{\sigma}{\gamma}$

**本体模量（体积模量）：** $B = \frac{P}{\Delta V / V}$

**应力-应变曲线：**以一定速率单轴拉伸非晶态聚合物，其曲线如图所示，整个曲线可分成五个阶段：1、弹性形变区，从直线的斜率可以求出杨氏模量，从分子机理来看，这一阶段的普弹性是由于高分子的链长、键角和小的运动单元的变化引起的。2、屈服点（应变软化点），超过此点，冻结的链段开始运动。3、大形变区，又称强迫高弹形变，本质上与高弹形变一样，是链段的运动，但它是在外力作用下发生的。4、应变硬化区，分子链取向排列，使强度提高。5、断裂。

**普弹形变：**材料拉伸发生屈服之前，应力与应变呈线性关系，符合虎克定律，此时的形变为普弹形变。

**断裂伸长率：**材料拉伸发生断裂的形变量。

**屈服应力：**材料拉伸发生屈服时所施加的应力。

**脆性断裂：**在  $T_g$  以下，由于聚合物处在玻璃态，即使外力除去，已发生的大形变也不能自发回复，在材料出现屈服之前发生的断裂称为脆性断裂。

**韧性断裂：**在拉伸过程中，聚合物材料在屈服后发生断裂。

**强迫高弹性：**在玻璃态（ $T_b$  到  $T_g$  之间）若在试样断裂前停止拉伸，除去外力，则试样已发生的大形变无法完全恢复；只有让试样的温度升到  $T_g$  附近，形变方可回复，因此，这种大

形变在本质上是一种高弹性，而不是粘流形变，其分子机理主要是高分子的链段运动，它只是在大外力的作用下的一种链段运动。为区别于普通的高弹性变，可称之为强迫高弹性。

**脆化温度  $T_b$** ：在一定速率下（不同温度）测定的断裂应力和屈服应力，作断裂应力和屈服应力随温度的变化曲线-----其交点对应的温度为脆化温度  $T_b$ 。

**冷拉**：玻璃态聚合物的拉伸与结晶聚合物的拉伸有相似之处，两种拉伸过程均经历弹性形变、屈服、发生大形变以及应变硬化等阶段，其中大形变在室温都不能自发回复，而加热后则产生回复，故本质上两种拉伸过程造成的大型变都是高弹形变。该现象通常称为“冷拉”。

**细颈（成颈）**：对韧性材料来说，拉伸时  $45^\circ$  斜截面上的最大切应力首先达到材料的剪切强度，所以首先出现与拉伸方向成  $45^\circ$  的剪切滑移变形带---细颈。

**应力集中**：材料的缺陷在受力时，使材料内部的应力平均分布的状态发生变使缺陷附近局部范围内的应力急剧增加，远远大于平均值。

**应变软化**：许多高聚物在过屈服点后均有一个应力不太大的下降，叫应变软化

**应变硬化**：聚合物在经过冷拉后应力又出现明显的上升，叫应变硬化。

**银纹现象**：很多高聚物，尤其是玻璃态透明高聚物（PS、MMA、PC）在储存过程及使用过程中，往往会在表面出现像陶瓷的那样，肉眼可见的微细的裂纹，这些裂纹，由于可以强烈地反射可见光看上去是闪亮的，所以又称为银纹 craze。

银纹质（体）——联系起两银文面的束状或高度取向的聚合物。

**裂纹**：可逆的，在压力或  $T_g$  以上退火，会回缩或消失。

**裂缝**：不可逆，是裂纹在较大外力作用下进一步发展。

**剪切带**：韧性聚合物单轴拉伸至屈服点时，可看到与拉伸方向成  $45^\circ$  的剪切滑移变形带，有明显的双折射现象，分子链高度取向，剪切带厚度约  $1\mu\text{m}$  左右，每个剪切带又由若干个细小的不规则微纤构成。

**应变诱发塑料-橡胶转变**：

**增韧塑料**：冲击强度高的塑料

## 二、问题

### 1. $E, G, B$ 及泊松比的关系

答：杨氏模量： $E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta l/l_0}$

切变模量： $G = \frac{\sigma_s}{r} = \frac{F}{A_0 \tan \theta}$

体积模量： $B = \frac{P}{\Delta} = \frac{PV_0}{\Delta V}$

泊松比： $\nu = \frac{\Delta m/m}{\Delta l/l} = \frac{-\varepsilon_\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\text{横向单位宽度的减小}}{\text{纵向单位宽度的增加}}$

### 2. 模量与柔量的关系

答：柔量等于模量的倒数；拉伸柔量  $D = \frac{1}{E}$ ，切变柔量  $J = \frac{1}{G}$ ，可压缩度  $= \frac{1}{B}$

### 3. 聚合物力学性质的特点

答：1、是已知材料中变性范围最宽的力学性质。即力学性质的多样性。例如液体有软弹性、硬弹性、刚性、脆性、韧性等。可以从纯粘性经粘弹性到纯弹性，为应用提供了广阔的选择余地。2、力学性对温度和时间有强烈的信赖性。造成以上特点的原因：归结为聚合物的长

链分子结构。3、高弹性——高聚物特有；4、粘弹性——力学行为对温度和时间有强烈的依赖关系，为高聚物独特的力学行为；5、比强度特高（比强度——单位重量材料能承受的最大负荷）

#### 4. $T_b$ 的意义

答?：在一定速率下（不同温度）测定的断裂应力和屈服应力，作断裂应力和屈服应力随温度的变化曲线-----其交点对应的温度为脆化温度  $T_b$ 。

#### 5. 强迫高弹性与普通高弹性的区别

答：高弹性——高聚物特有，显示高弹性的温度范围( $T_g \sim T_f$ )

分子量 温度范围( $T_g \sim T_f$ )增宽

( $T_g \sim T_f$ )的范围决定了橡胶的使用温度范围

#### 6. 结晶高聚物应力-应变曲线的解释

答：A 点以前是弹性区域，可恢复原样。

A 点以后呈塑性行为，不可恢复原样，发生永久变形，材料屈服。

其中：A 点为屈服点，对应的应力和应变为屈服应力 和屈服应变 AB 段叫应变软化 BC 段颈缩阶段 CD 段取向硬化 D 点发生断裂，对应的应力为抗拉强度

#### 7. 高聚物屈服过程的特征

答：（1）屈服应变大；（2）应变软化现象；（3）屈服应力的应变速率依赖性；（4）屈服应力的温度依赖性；（5）流体静压力对屈服应力有影响；（6）高聚物屈服应力不等于压缩屈服应力；（7）高聚物在屈服时体积稍有缩小

#### 8. 聚合物脆性断裂和韧性断裂的不同点及对温度和应变速率的敏感性

答：不同点：脆性断裂：屈服前断裂；无塑性流动；表面光滑；张应力分量

韧性断裂：屈服后断裂；有塑性流动；表面粗糙；切应力分量

#### 9. 聚合物强度与韧性的比较（聚合物增强与增韧的手段）

答：	韧性	强度
极性基团或氢键	差	高
有支链结构	好	高
适度交联	好	高
结晶度大	差	高
双轴取向	好	高
加入增塑剂	好	低
温度高	好	低
应变速率大	差	高

#### 10. 应力-应变曲线的类型（强与弱、韧与脆、硬与软）（图看课本 224 页，看 PPT28 张）

答：（1）硬而脆（聚苯乙烯，PMMA 等）；（2）硬而韧（尼龙等）；（3）硬而强（PVC 与 PS 的共混物）；（4）软而韧（橡胶）；（5）软而弱(无规 PP)

#### 11. 银纹的特征

答：应力发白现象，密度为本体的 50%，高度取向的高分子微纤。银纹的特点：（1）银纹仍有强度（2）银纹的平面垂直于产生银纹的张应力。

#### 12. 银纹与剪切带的异同

答：

主要区别	细颈、剪切带	银纹
形变量	形变量大 10~100%	形变量小 <10%
曲线特征	有明显的屈服点	无明显的屈服点
体积	体积几乎不变	体积增加



主要相同点		
能量	吸收能量	吸收能量

### 13. 什么叫疲劳、疲劳极限，疲劳破坏的原因

答：疲劳定义：是材料在周期应力作用下断裂或失效的现象。材料在递增的应力作用下将发生屈服或断裂，在低于屈服应力或断裂应力的周期应力作用下会产生疲劳。

疲劳极限：是一个应力值，当应力低于这个值时，材料可承受的周期数为无限大。

疲劳破坏的原因：是裂纹的形成和增长造成的损伤在周期应力作用下逐渐积累而发生的。

#### 计算要求

#### 1. WLF 方程

答： 
$$\text{Log}(\alpha_T) = \frac{C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 + T - T_g}$$

#### 2. Boltzmann 叠加原理

#### 3. 各种平均分子量，多分散系数

#### 4. 取向度，结晶度

#### 5. 泊松比，应力，应变，模量：

答： 泊松比  $\nu = \frac{\Delta m/m}{\Delta l/l} = \frac{-\varepsilon_\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\text{横向单位宽度的减小}}{\text{纵向单位宽度的增加}}$ ，杨氏模量  $E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta l/l_0}$ ，切

变模量  $G = \frac{\sigma_s}{\gamma} = \frac{F}{A_0 \tan \theta}$ ，体积模量  $B = \frac{P}{\Delta} = \frac{PV_0}{\Delta V}$ ，应力：  $\sigma = F/A_0$ ，应变：  $\varepsilon = \Delta l / l_0$

#### 6. 溶度参数

答：  $\delta \equiv (CED)^{1/2} (J/cm^2)^{1/2}$ ，非极性高分子与溶剂的  $\delta$  越接近，越易溶解。一般认为

$|\delta_1 - \delta_2| < 1.7 \sim 2$  可以溶解。

## 第九章 聚合物的电学性质

**介电性：**在外电场作用下，物体中由于分子位移引起的电能储存和损耗的性质。

**变形极化或诱导极化：**因外电场作用，使分子中正、负电荷中心发生相对位移所产生的极化。

**电子极化：**在外电场作用下，原子或离子的价电子云相对原子核发生位移产生的极化（无能量损耗）。

**原子极化：**在外电场作用下，分子骨架发生变形产生的极化（伴有微量的能量损耗）。

**取向极化或偶极极化：**因极性分子的永久偶极沿外电场方向排列所产生的极化。

**界面极化：**在外电场作用下，电介质中的电子或离子在非均相介质界面处堆积所产生的极化。

**介电损耗：**电介质在交变电场中，由于消耗一部分电能，使介质本身发热的现象。

**介电松弛：**电介质对外场次级响应的滞后现象。

**介电击穿：**在强电场中，当电压升高到一定时，高聚物完全失去绝缘性质或伴随产生物理破坏的现象。

**静电现象：**物理状态不同的两个固体相互接触或摩擦后，每个固体都比接触前带有过量的正电荷或负电荷的现象。