

高分子物理复习提纲

第一章：高分子的几何形状和结构

(1) 问答题：

0. 高分子结构的内容？

答：高分子结构的内容可分为链结构和聚集态结构两个组成部分。

链结构又分为近程结构和远程结构。近程结构包括构造与构型。近程结构属于化学结构，又称一级结构。远程结构包括分子的大小与形态。链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。远程结构又称二级结构。链结构指单个分子的结构和形态。聚集结构是指高分子材料整体的内部结构，包括晶态结构，非晶态结构，取向态结构，液晶态结构以及织态结构。前四者是描述高分子聚集体中的分子之间是如何堆砌的，又称三级结构。织态结构和高分子在生物体中得结构则属于更高级的结构。

1. 线形，枝化，胶联高聚物的异同点？

答：一般高分子都是线形的，分子长链可以蜷曲成团，也可以伸展成直线。线形高分子的分子间没有化学键结合，在受热或者受力情况下分子间可互相移动，因此线形高聚物可以在适当溶剂中溶解，加热时可以熔融，易于加工成型。

枝化高分子的化学性质与线形分子相似，但枝化对物理机械性能的影响有时相当的显著。

支化程度越高，支链结构越复杂，则影响越大。例如无规支化往往降低高聚物薄膜的拉伸度。以无规支化高分子制成的橡胶，其抗张强

度及伸长率均不及线形分子制成的橡胶。

交联与支化是有本质区别的，支化的高分子能够溶解，而交联的高分子是不溶不熔的，只有当交联度不太大时能在溶剂中溶胀。高分子的交联度不同，性能也不同，交联度小的橡胶弹性较好，交联度大的橡胶弹性就差，交联度再增加，机械强度和硬度都将增加，最后将失去弹性而变脆。

2. 二元共聚物的共聚方式？

交替共聚物，无规共聚物，嵌段共聚物，接枝共聚物。

3. 分子结构对高分子链柔顺性的影响？ p18 页（教材）

主链结构：

侧基：

链的长短：

(2) 名词解释：

1. 构型:指某一原子的取代基在空间的排列。

2. 构象:由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称为构象。

（构造：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。）

3. 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的程度。

4. 胶联度:通常用相邻两个交联点之间的链的平均分子量来表示。

5. 胶联结构：高分子链之间通过支链连结成一个三维空间网形大分子时即称为胶联结构。

6. 立构方式（三种）：无规（两种旋光异构单元完全无规键接）；间同（由两种旋光异构单元交替键接）；全同（高分子全部由一种旋光异构单元键接而成）。

7 等规高聚物：全同立构的和间同立构的高聚物有时通称为等规高聚物。

8. 等规度：是指高聚物中含有全同立构和间同立构的总的百分数。

9. 等效自由结构链：我们就把有若干个键组成的一段链算作一个独立的单元，称他为“链段”，令链段与链段自由结合，并且无规取向，这种链称为“等效自由结构链”。

10. 高斯链：因为等效自由结合链的链段分布符合高斯分布函数，故称等效自由结构链。

11. 高分子柔顺性：高分子链能够改变其构象的性质。

12. 无规线团：单键的内旋转是导致高分子链呈蜷曲构象的原因，内旋转愈是自由，蜷曲的趋势就愈大。我们称这种不规则的蜷曲的高分子链的构象为无规线团。

第二章：高分子的聚集态结构

（1）问答题：

1. avrami 方程，结晶速度方程？（计算）（P71）

2. 结晶速度跟温度的关系，最大结晶温度，为什么有这个关系（定性解释）？ p72-73

高聚物本体结晶速度--温度曲线都呈单峰形，结晶温度范围都在其玻璃化温度与熔点之间。

高聚物的结晶速率于温度的这种关系，是其晶核生成速度和晶体生

长速度存在不同的温度依赖性共同作用的结果。成核过程的温度依赖性与成核方式有关，异相成核可以在较高的温度下发生，而均相成核只有在稍低的温度下才能发生。因为温度过高，分子的热运动过于剧烈，晶核不易形成，或生成的晶核不稳定，容易被分子热运动所破坏。随着温度的降低，均相成核的速度逐渐增大，。结晶的生长过程则取决于链段向晶核扩散和规整堆积的速度。随温度的降低，熔体的粘度增大，链段的活动能力降低，晶体生长的速度下降。因此，高聚物的结晶速度随着熔体温度的逐渐降低，起先由于晶核生成的速度极小，结晶速度很小；之后，由于晶核形成速度增加，并且晶体生长速度有很大，结晶速度迅速增大；到某一适当的温度时，晶核形成和晶体生长都有较大的速度，结晶速度出现最大值；此后，虽然晶核形成的速度仍然很大，但是由于晶体生长速度逐渐下降。结晶速度也随之下降。在熔点以上晶体将被熔融，而在玻璃化温度以下，链段被冻结，因此通常只有在熔点与玻璃化温度之间，高聚物的本体结晶才能发生。

3. **结晶度大小对高聚物性能的影响（力学性能，密度，光学性能）？

p79

力学性能：

密度与光学性质：

热性能：

其它性能：

4. **密度法测结晶度的原理（原理）？

p78

其中最常用的和最经典的简单的方法就是比溶法（也叫密度法）这

种方法的依据是

：分子在结晶种作有序密堆积，是晶区的密度高于非晶区的密度，或者晶区的比容小于非晶区的比容。。。。。

5. **结晶高聚物会出现边熔融边升温的现象，结晶温度，晶片厚度，拉伸条件，高分子的结构，杂质对熔点的影响？

p85

发生变熔融，边升温的现象，而不象低分子那样，几乎保持在一个恒定的温度下。

这种现象的存在，是因为结晶高聚物中含有完善程度不同的晶体的缘故。结晶时，随温度降低。熔体的粘度迅速增加，分子链的活动性减小，来不及做充分的位置调整，使得结晶停留在不同的阶段，比较不完善的晶体将在较低的温度下熔融，而比较完善的晶体则需要在较高的温度下才能熔融。因而在通常的升温速度下，便出现较宽的熔融温度范围。在上述那种缓慢的得升温条件下，如不完善的晶体在较抵的温度下被破坏时，允许更完善的，因而更稳定的得晶体的生成，或者说，在这种缓慢升温的条件下，提供了充分的再结晶的机会。最后，所有较完善的晶体都在较高的温度下和较窄的温度范围内被融化，因而比容--温度曲线在熔融过程的末了出现了急剧的变化和明显的转折。

结晶温度的影响：

晶片厚度的影响：

拉伸条件的影响：

高分子结构的影响：

杂质的影响:

6. 共混高聚物聚集态的特点, 如何用 T_g 测定来得知相分离的状况?

p108

大多数共混物形成的非均相体系从热力学的观点上来看, 并不是处于一种稳定的状态, 但是他又象一般低分子不稳定体系那样容易发生进一步的相分离。由于动力学上的原因, 高分子--高分子混合物处于一种亚稳态。具体地说, 由于高分子--高分子混合物的粘度很大, 分子或链段的运动实际上处于一种冻结的状态, 或者说运动的速度是极慢的, 才使这种热力学上不稳定的状态得以维持, 相对的稳定下来。但是嵌段共聚物形成的非均相体系, 则可以是热力学上的稳定体系。

高分子--高分子混合物的分散程度决定于组分间的相容性。

完全相容的高分子共混体系的性质, 除了少数情况由于一种协同作用, 也会在某些性质上出现互相促进的有价值的作用外, 通常与增塑体系相似, 聚集态结构上也没有什么新的特点。由于形成均相体系, 这样的材料只有一个玻璃化温度。而不完全相容的那些共混高聚物, 由于发生亚微观相分离, 形成两相体系, 两相分别具有相对的独立性, 各有自己的玻璃化转变。这一种性质可被用来鉴定各种共混高聚物的相分离情况和了解组分的相容性。

(2) 名词解释:

1. 聚集态结构: 高分子的聚集态结构是指高分子链之间的排列和堆砌结构, 也称超分子结构。

2. 内聚能密度: 单位体积的内聚能 V 为摩尔体积。

能密度: 克服分子间作用力, 把 1mol 液体或固体分子移到其分子间

的引力范围之外所需要的能量。

3. 结晶度：结晶高聚物中通常总是同时包含晶区和非晶区两个部分。为了对这种状态做定量的描述，提出结晶度的概念，作为结晶部分含量的得量度，通常以重量百分数或体积百分数来表示。

4. 取向：当线形高分子充分伸展的时候，其长度为其宽度的几百，几千甚至几万倍，这种结构上悬殊的不对称性，使他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，这就是取向。

5. 液晶态：形成一种兼有晶体和液体的部分性质的过渡状态，这种中间状态称为液晶态。

6. 液晶：这种状态下的物质称为液晶。

7. 主链液晶：一类是主链即由液晶原和柔性的得链结相间组成，称为主链液晶。

8. 侧链液晶：另一类分子主链是柔性的，刚性的液晶原连结在侧链上，称为侧链液晶。

9. 高分子合金：由于共混高聚物与合金有许多的相似之处，因而也被形象的称为“高分子合金”。

第三章：高分子的溶液性质

(1) 问答题：

1. **如何根据 flory 方程，和另五个参数大小来判断溶剂的溶解能力？

以及高分子在溶液中的形态（蜷曲，伸展）

混合熵

Huggins 参数

过量化学位

Flory 温度

容胀因子, 扩张因子

第二维利系数

2. 溶胀平衡方程式? (计算)

p136

3. 混合溶剂的溶度参数计算公式 f (体积分数)? (计算)

p119

(2) 名词解释:

1. 溶度参数: (p115)

2. 溶胀比: 胶联高聚物在容胀在平衡时的体积与容胀前体积之比称之为溶胀比。

3. 溶液纺丝: 在纤维工业中所采用的的纺丝方法, 或是将聚合物溶解在适当的溶剂中配成浓溶液, 然后又喷 丝头喷成细流, 经冷凝或凝固成为纤维。前者称为熔融纺丝, 后者称为溶液纺丝。

4. 熔融纺丝:

5. 凝胶: 是高分子链之间以化学键形成的胶连结构的溶胀体。

第四章: 高分子的分子量

(1) 问答题:

1. **分子量及分布 p150

2. **常用的统计分子量及定义式 p149

数均分子量:

重均分子量:

z 均分子量:

粘均分子量:

3. **膜渗透压法, 凝胶色谱法的原理?

p155

p184'199

(2) 名词解释:

1. 分布宽度指数: 所谓分布宽度指数是指试样中的各个分子量与平均分子量之间的差值的平方的平均值。

2. 多分散系数: 分布宽度指数与两种平均分子量的比值有关, d 称为多分散系数。

第五章: 高聚物的分子运动

(1) 问答题:

1. **从分子运动的观点来描述高聚物的力学状态和热转变 p226

wlf 方程 (T_g) (两种形式) (计算) p226'240'234

非晶高聚物随温度变化出现三种力学状态---玻璃态, 高弹态, 粘流态, 这是内部

分子处于不同运动状态的宏观表现:

对于晶态高聚物:

2. **影响玻璃化温度的因素? p244

1、化学结构的影响

主链结构:

取代基团的空间位阻和侧链的柔性:

分子间力的影响：

2、其它结构因素的影响

共聚：

交联：

分子量：

增塑剂或稀释剂：

3、外界条件的影响

升温速度：

外力：

围压力：

测量的频率：

3. **影响粘流态温度的因素？ p265

分子结构的影响：

分子量的影响：

粘流温度与外力大小和外力作用的时间有关：

4. **影响高聚物熔体剪切粘度的因素？ p276

1、加工条件对高聚物熔体剪切粘度的影响

温度的影响：

剪切速率的影响：

剪切应力的影响：

压力的影响：

应用：

2、高聚物分子结构因素对剪切粘度的影响

分子量的影响：

分子量分布的影响：

链支化的影响：

其它结构因素影响：

5. **弹性，挤出膨大比与剪切速率，温度，模孔的 L/R 分子量以及分子量分布对于膨大比的影响？ p289

如果观察流动过程中一个熔体体积元的变化，在进入模孔时，体积元发生形变，由于熔体的弹性效应，离开模口后除去了孔壁的束缚，体积元倾向于恢复到进入模孔前的形状，仿佛有“记忆”一样，因而这种现象也称为弹性记忆效应。

通常定义挤出物的最大直径与模口直径的比值来表征胀大比。
 $B=D/D_0$

高聚物熔体的挤出物膨大比是熔体弹性的一种表现。一方面，当熔体进入模孔时。由于流线收缩，在流动方向上产生纵向速度梯度，即流动含有拉伸流动成分，熔体沿流动方向受到拉伸，发生弹性形变，而在口模中停留的时间有较短，来不及完全松弛掉，出模口后继续发生回缩；另一方面，熔体在模孔内流动时，由于剪切应力和法向应力的作用，也要发生弹性形变，出模口后要回复。

长径比：

剪切速率：

温度：

分子量

(2) 名词解释:

1. 松弛时间: (公式 p225)

2. 高聚物弹性效应 p287--288

1、韦森堡效应: 当高聚物熔体或浓溶液在各种旋转粘度计中或在容器中进行电动搅拌, 受到旋转剪切作用, 流体会沿着内筒壁或轴上升, 发生包轴或爬杆现象, 在锥板粘度计中则产生使锥体和板分开的力, 如果在锥体或板上有与轴平行的的小孔, 流体会涌入小孔, 并沿孔上所接的管子上升, 这类现象统称为韦森堡效应。

尽管韦森堡效应有很多的表现形式, 但他们都是法向应力效应的反映。

2、巴拉斯效应: 当高聚物熔体从小孔、毛细管或狭缝中挤出时, 挤出物的直径或厚度会明显的大于模口的尺寸, 这种现象叫做挤出物胀大, 或称离模膨胀, 亦称巴拉斯效应。

第六章: 高聚物的力学性质

(1) 问答题:

1. 橡胶类物质弹性的最大特征? p325

1、弹性模量小, 而形变量很大, 因此把橡胶类物质的弹性形变叫做高弹性变。

2、形变需要时间。

3、形变时有热效应。

2. **橡胶的弹性统计理论? p329 方程, 模量 p332, 得它 s 的公式应

用 p330? (计算)

3. 蠕变, 应力松弛与温度的关系? p346

所谓蠕变, 就是指在一定的温度和较小的恒定外力下 (拉力, 压力或扭力等) 作用下, 材料的形变随时间的增加而逐渐增大的现象。

蠕变与温度的高低和外力的大小有关, 温度过低, 外力太小, 蠕变很小而且很慢, 在短时间内不易观察; 温度过高, 外力过大, 形变发展过快, 也感觉不到蠕变的现象, 在适当的外力作用下, 通常在高聚物的玻璃化转变温度一上不远, 链段在外力下可以运动, 但运动时受到摩擦力又较大, 只能缓慢运动, 则可以观察到较明显的蠕变现象。

所谓应力松弛, 就是在恒定的温度和形变保持不变的情况下, 高聚物内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象。

如果温度很高, 远远超过 T_g , 向常温下的橡胶, 链段运动时受到内摩擦力很小, 应力很快就松弛掉了, 甚至可以快到几乎觉察不到的地步。如果温度太低, 比 T_g 低得多, 如果常温下的塑料, 虽然链段受到的很大的应力, 但是由于内摩擦力很大, 链段运动的能力很弱, 所以应力松弛很慢, 也就不容易觉察得到。只有在玻璃化温度附近的几十度范围内, 应力松弛现象比较的明显。

4. **分析高聚物结构, 温度, 外力频率与内耗的关系? p349

高聚物结构:

温度:

频率:

5. 玻璃态高聚物与结晶态高聚物拉伸的异同点? p305

结晶高聚物的拉伸与玻璃态高聚物的拉伸情况有许多相似之处。现象上，两种拉伸过程都经历弹性形变、屈服、发展大形变、以及“应变硬化”等阶段。伸的后阶段材料都呈现强烈的各向异性，断裂前的大形变在室温时都不能自发回复而加热后却能恢复原状，因而本质上两种拉伸过程造成的大形变都是高弹形变。通常把他们统称为“冷拉”。另一方面，两种拉伸又是有区别的，他们可被冷拉的温度范围不同，玻璃态高聚物的冷拉温度区间是 T_b 至 T_g ，而结晶高聚物却在 T_g 至 T_m 之间被冷拉。更主要的和本质的差别在于晶态高聚物的拉伸过程中伴随着比玻璃态高聚物拉伸过程复杂的多的分子聚集态结构的变化，后者只发生分子链的取向，不发生相变，而前者还包含有结晶的破坏，取向和再结晶等过程。

6. **影响高聚物强度的因素？ p314

分子本身结构的影响：

结晶和取向的影响：

应力集中物的影响：

增塑剂的影响：

填料的影响：

共聚和共混的影响：

外力作用速度和温度的影响：

7. 时温等效原理及应用，方程？（计算） p358

因此升高温度与延长观察时间对分子运动是等效的，对高聚物的粘弹性行为也是等

效的。这个等效行可以借助于一个转换因子来实现，即借助于转换因子可以将在某一温度下测定的力学数据，变成另一温度下的力学数据。这就是时温等效原理。

(2) 名词解释：

1. 应力：定义单位面积上的附加内力为应力。
2. 应变：当材料受到外力作用，而所处的条件使他不能产生惯性移动时，它的几何形状和尺寸将发生变化，这种变化称为应变。
3. 理想高弹性：称等温形变过程中内能保持不变的弹性体为理想高弹体。
4. 熵弹性：当理想高弹体拉伸时，只引起熵变，或者说，只有熵的变化对理想高弹体的弹性有贡献，因此也称为这种弹性为熵弹性。
5. 力学松弛：高聚物的力学性质随时间的变化统称为力学松弛。
6. 内耗：如果形变的变化落后于应力的得变化，发生滞后现象，则每一循环变化中就要消耗功，称为力学损耗，有时也称为内耗。
7. 滞后：高聚物在交变应力的作用下，形变落后于应力变化的现象就称为滞后现象。
8. 时温等效原理：升高温度与延长观察时间对分子运动是等效的，对高聚物的粘弹行为也是等效的，这个等效性可以借助一个转换因子来实现，即借助于转换因子可以将在某一温度下测定的得力学数据，变成另一温度下的得力学数据。这就是时

温等效原理。

9. 断裂的两种方式：在材料出现屈服之前发生的断裂称为脆性断裂，而在材料屈服之后的断裂，则称为韧性断裂。

10. 强迫高弹形变：玻璃态高聚物在大外力的作用下发生的大形变，其本质与橡胶的高弹形变一样，但表现的形式却有差别，为了与普通的高弹形变区别开来，通常称为强迫高弹形变。

11. 拉伸强度：是在规定的实验温度，湿度和试验速度下，在标准试样上沿轴向施加拉伸载荷，直到试样被拉断为止，断裂前试样承受的最大载荷 P 与试样的宽度 b 和厚度 d 的乘积的比值。

12. 冲击强度：是衡量材料韧性的一种强度指标，表征材料抵抗冲击载荷破坏的能力。通常定义为试样受冲击载荷而折断是单位截面积所吸收的能量。

13. 银纹：很多热塑性塑料，在储存以及使用过程中，由于应力以及环境影响，往往会在表面出现陶器表面那样的裂纹。这些裂纹由于光的折射，看上去是发亮的，所以称为银纹。

14. 应力集中：如果材料存在缺陷，受力时材料内部的应力平均分布状态将发生变化，使缺陷附近局部范围内的应力急剧的增加，远远超过应力的平均值，这种现象称为应力集中，缺陷就是应力集中物。