

北京理工大学 2010 年考研专业课高分子化学及物理讲义

第一章 专业课综述

一、2010 年专业课复习大纲详细介绍

参考书目：高分子材料和高分子化学与物理专业可以考高物高化，也可以考有机化学及有机化学实验。

考高分子专业的学生大部分是复习高分子化学与物理，这两门课相对容易一些，也容易拿高分，而且对以后的学习更有用一些。

这两门的复习没有具体的大纲要求，所以我们需要认真全面复习这两本书。但是，也不用想得太难，掌握住中心和重点就容易多了。

二、各章节重点知识点汇总

(1) 专业课重要章节：

高分子化学：第二章 自由基聚合 第三章 自由基共聚合 第五章 离子聚合 第七章 逐步聚合

高分子物理：第一章 高分子链的结构 第二章 聚合物的凝聚态结构 第三章 高分子溶液 第四章 聚合物的分子量和分子量分布 第五章 聚合物的转变与松弛 第七章 聚合物的粘弹性 第八章 聚合物的屈服和断裂 第九章 聚合物的流变学

(2) 次要章节：

高分子化学：第四章 聚合方法 第六章 配位聚合 第八章 聚合物的化学反应（其实这几章也很重要，如配位聚合的原理等，也会出一些问答题，在学好重点章节的同时这些章节也会很容易学好，把握一些重点内容）

高分子物理：第六章 橡胶弹性 第十章 聚合物的电学性能、热性能、光学性能以及表面与界面性能
具体内容见如下知识点分析。

高化部分：

- 1、名词解释一般考一些基本概念，如：本体聚合、引发剂效率、聚合上限温度等，不会超出可本范围，只记忆就能全部做好。
- 2、填空题中会靠一些基本公式的记忆，如共聚物组成与单体关系等，主要集中在二、三、七章，会考到公式推导中的假定，常用聚合物的分子式及聚合方法等。09 年没有考填空、选择和判断。

3、问答题包括一些基本概念，如自由基聚合和逐步聚合的特征比较；实例性分析，包括写出反应原理和各步的具体反应(包括自由基聚合，共聚合，配位聚合，逐步聚合等)；聚合方法的比较；还有一些课本上涉及到的知识点的提问。

4、计算也是必考题，主要是二、三、七章的所有公式涉及计算。

高物部分：

1、名词解释一般都是成对出现，考一些词之间的联系与区别，如链段与链节，脆性断裂与韧性断裂等，近两年也会分开单个考，如时温等效原理，把课本上的做一下总结有助于掌握。

2、填空会考到一些参数随温度、柔顺型、分子量等因素的变化而产生的变化；分子量的测定方法，玻璃化温度、熔点、力学性能等的影响因素；一般都是综合的考参数的变化情况及影响因素等。因此，一定要注重总结。09年没有考填空、选择和判断。

3、问答题有浅的，有深的，由单一的，由综合的，因此，一定要全面把握每一个知识点，而且要学会综合，学会综合性分析，面要广，各个方面的因素都要考虑到，不会不得分，但不好得高分。

4、00-05年没有高物计算，但是08年和09年出了高物计算，但很简单，只是课本上的基本公式，如分子量的计算，自由连接链和自由旋转链的计算，WLF方程计算玻璃化温度和粘度等，所以只要复习全面，不漏掉任何可能就不会丢分。

08年加的高物计算，08年没有出高化的名词解释，有填空题，09年没有客观题，也没有填空题，只有名词解释、简答和计算，题型变化很大，所以同学们要抓透课本的所有知识点，以不变应万变，专业课其实并不难，坚持到底一定会胜利。

三、08—09 招生录取信息及奖学金介绍

08年招生情况具体数据：

高分子材料专业复试分数线为360，招生25人，其中保送生5人，且都为一等奖学金，非保送生中，一等1人，二等9人。

高分子化学与物理专业复试分数线为327，招生11人，无保送生，一等1人，二等4人。

09年招生情况具体数据：

高分子材料专业复试分数线为311分，招生24人，其中保送生5人，22人参加复试，刷掉3人，有6个一等奖学金(25%)(包括保研的5个)，9个二等奖学金。

高分子化学与物理专业复试分数线为353分，招生8人，其中保送生1人，9人参加复试，刷掉2人，有2个一等奖学金(25%)(包括保研的一个)，3个二等奖学金(40%)。

四、专业课复习备考建议及经验总结

大家在最后的一个月的复习中，一点要抓基础知识，能够全面总结重点内容，重要是对教材中和讲到的知识点进行巩固复习，理解性练熟背会。考试中答题一定要全面，有重点，结合实例、图表分析更好，无论出到什么类型和什么方面的试题，一定要根据自己掌握的知识尽量作答，不允许出现空白。

第二章 全书知识框架及近三年考试题型汇总

一、全书知识框架整理

强化二中已经用到，要求自己根据教材内容，把所有知识点做出一个框架图，检验自己对知识的掌握情况。

二、近三年考试题型汇总

高分子化学与物理和高分子材料专业的考研试卷内容与结构一样，考到的内容包括高物高化的所有章节，题型如下：

- 00-05 年 填空、选择、名词解释、简答、计算
- 07 年 判断、填空、名词解释、简答、计算
- 08 年 填空、名词解释、简答、叙述题、综合题、计算
- 09 年 名词解释、简答、综合题、计算

第三章 重点、常考点、难点解析

本章结合历年真题考试题型及本科目的内容特点，对各项内容单独进行模块总结，有些没有总结到的细节知识点，结合教材及讲义复习做好补充。

一、名词解释类（结合教材做详细总结，常见的一些就行，作为最后一个月复习用）

二、简答类（教材系统巩固学习）

高分子化学部分

- 1、连锁聚合单体对聚合类型的选择性？
- 2、自由基聚合的基元反应？
- 3、链增长反应的特征？
- 4、为什么链增长时主要以头—尾键接为主？
- 5、自由基聚合反应的特征？
- 6、举例说明引发剂的种类有哪些？
- 7、通过引发剂分解动力学推导半衰期与分解速率常数的关系？
- 8、简述半衰期在研究和工业生产中的影响？
- 9、自由基聚合有哪几种引发方式？
- 10、推导聚合速率方程？
- 11、讨论温度对聚合速率的影响？
- 12、什么是自动加速现象？产生原因是什么？
- 13、聚合物生产中一般通过什么方式调节分子量？
- 14、什么是阻聚剂？什么是缓聚剂？
- 15、共聚物有哪几种类型？
- 16、共聚物组成方程推导？
- 17、共聚物组成方程推导中用到哪些假定？
- 18、怎样得到组成均一的共聚物？
- 19、判定单体和自由基相对活性的方法是什么？
- 20、简述取代基对单体活性和自由基活性的影响？
- 21、Q、e 指什么？对共聚有什么影响？
- 22、自由基聚合方法有哪些？组成如何？各有什么特点？
- 23、悬浮聚合中分散剂的作用是什么？
- 24、乳液聚合中乳化剂的作用是什么？
- 25、简述乳液聚合的机理？

- 26、为什么异丁烯可以用来判断阳离子聚合？举例说明阳离子聚合的引发剂有哪几种？
- 27、以异丁烯为例写出阳离子聚合机理的逐步反应？
- 28、阳离子聚合增长反应的特征是什么？
- 29、分析阳离子聚合的影响因素？
- 30、怎样制备聚异丁烯和丁基橡胶？
- 31、阴离子聚合的引发剂有哪些？
- 32、什么是活性聚合？为什么阴离子聚合称为活性聚合？
- 33、举例说明溶剂极性对苯乙烯阴离子聚合的影响？
- 34、简述活性聚合的应用？
- 35、用反应式表示配位聚合的机理？
- 36、什么是茂金属引发剂？为什么均相茂金属引发剂能够迅速发展？
- 37、线形缩聚的机理特征是什么？
- 38、缩聚反应中，平衡常数对分子量有何影响？
- 39、简述线形缩聚反应中的副反应？
- 40、逐步聚合的实施方法有哪些？
- 41、简述涤纶树脂的合成方法？
- 42、简述聚碳酸酯的合成方法？
- 43、简述聚酰胺的合成方法？
- 44、简述酚醛树脂的合成方法？
- 45、什么是凝胶点？有哪两种计算方法？计算结果有何偏差？
- 46、聚合物基团反应的特征有哪些？
- 47、接枝有哪几种类型？降解有哪几种？

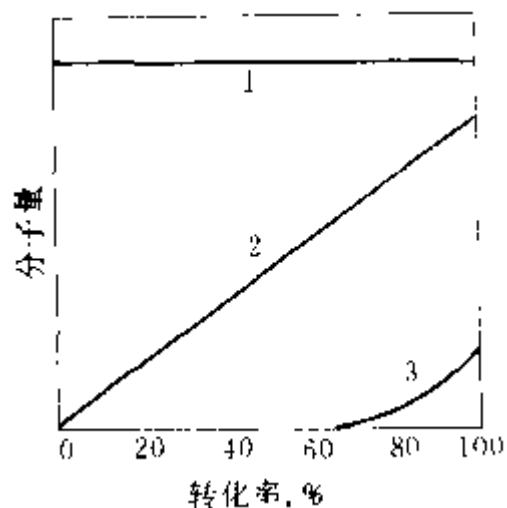
高分子物理部分

- 1、什么是嵌段共聚物？试举一个嵌段共聚物的实例，并说明其合成方法及共聚物性能？
- 2、什么是接枝共聚物？试举一个接枝共聚物的实例，并说明其合成方法及共聚物性能？
- 3、指出高分子溶剂是良溶剂、 θ 溶剂和劣溶剂的条件？
- 4、简述取代基对高分子链柔顺性的影响？
- 5、简述分子间作用力对聚合物凝聚态结构和性能的影响？
- 6、简述高分子运动的特点？
- 7、简述影响高分子结晶能力的因素？
- 8、什么是结晶速度？简述温度对结晶速度的影响？用什么方法可以得到透明的聚合物材料？
- 9、简述高聚物的熔化和低分子熔化的相似点和区别？
- 10、怎样能够制取强度和韧性均较好的纤维材料？
- 11、以 HIPS 为例说明共混高聚物对热性能和力学性能的影响？
- 12、什么是理想溶液？简述高分子溶液与理想溶液的区别？
- 13、结合非晶态高聚物的温度-形变曲线分析高聚物的两种转变和三种力学状态？为什么非晶态高聚物随温度变化出现三种力学状态和两种转变？
- 14、用自由体积理论解释玻璃化转变现象？
- 15、简述玻璃化温度的影响因素？

三、图表类

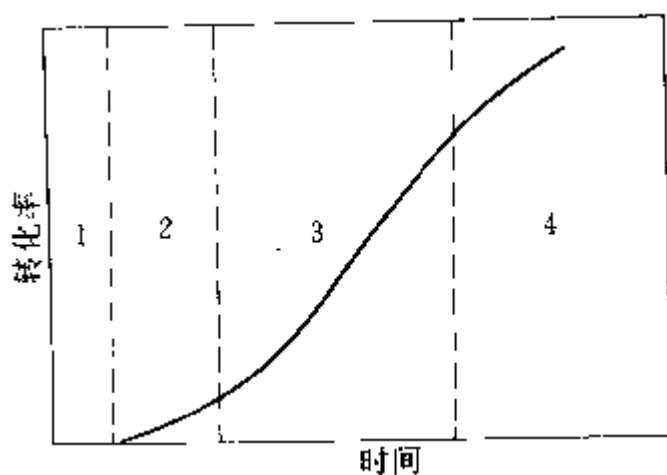
高分子化学部分

- 1、分子量与转化率关系：



1—自由基聚合; 2—阴离子活性聚合; 3—缩聚反应

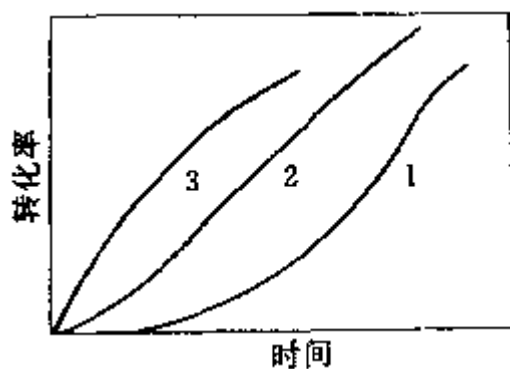
2、自由基聚合速率：转化率—时间曲线：



1—诱导期; 2—初期; 3—中期; 4—后期

中期：自动加速现象

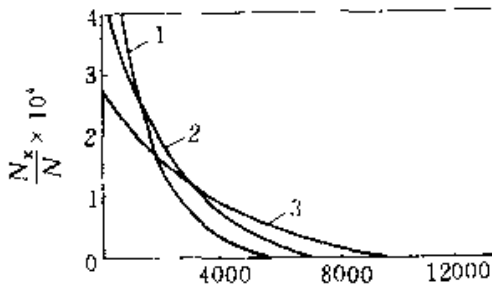
3、聚合过程中速率变化类型



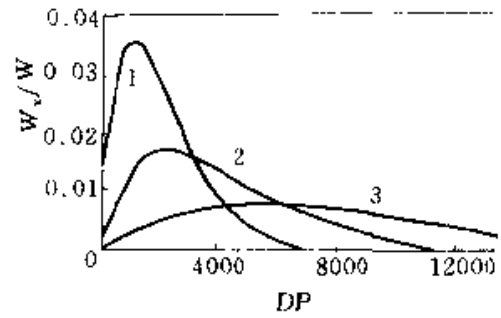
1—常见 S 形曲线; 2—匀速反应; 3—前快后慢

4、分子量分布：

歧化终止数量分布函数和质量分布函数：

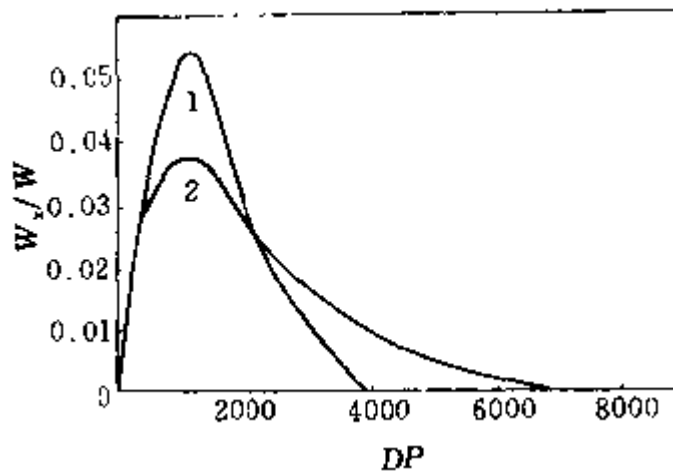


1- $p=0.9990, \bar{X}_n=1000$;
2- $p=0.99950, \bar{X}_n=2000$;
3- $p=0.99975, \bar{X}_n=4000$

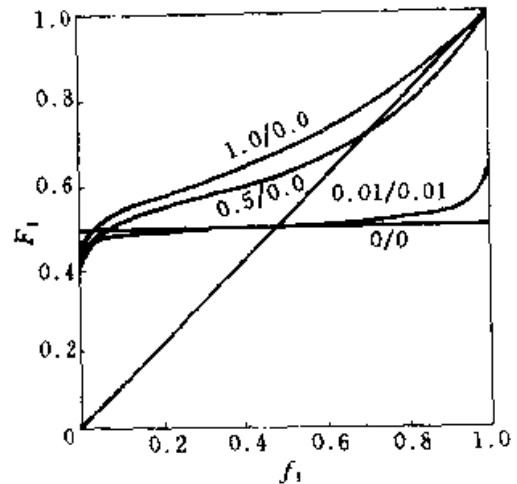
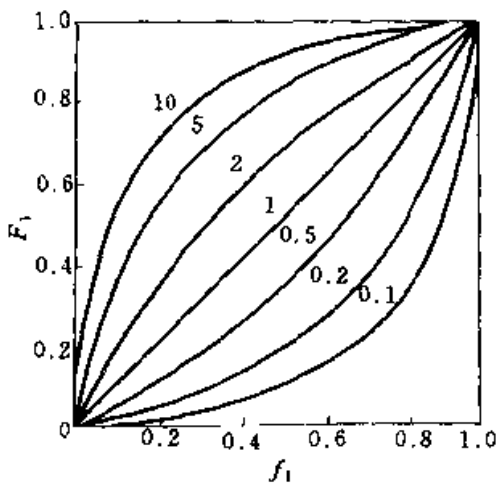


1- $p=0.9990, \bar{X}_n=1000$;
2- $p=0.9995, \bar{X}_n=2000$;
3- $p=0.99975, \bar{X}_n=4000$

偶合终止数量分布函数（曲线 1）和质量分布函数（曲线 2）：

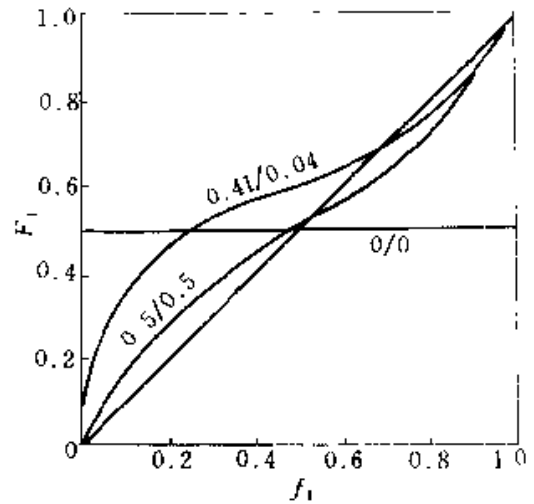
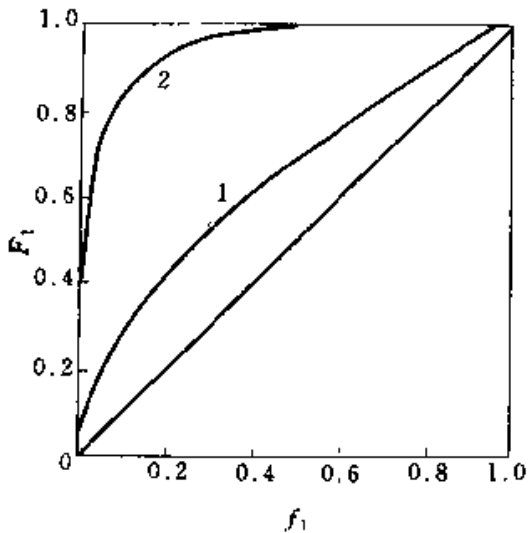


5、理想共聚和交替共聚共聚物瞬时组成与单体组成的关系：

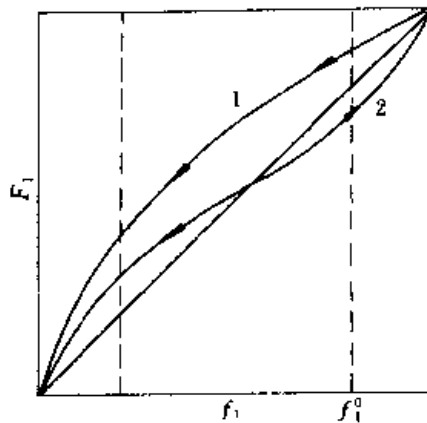


理想共聚曲线($r_1 r_2 = 1$)曲线上数字为 r_1 值 交替共聚曲线曲线上数值为 r_1/r_2

6、非理想非恒比共聚（左图）与有恒比点的非理想共聚（右图）：



7、共聚物组成与转化率的关系：

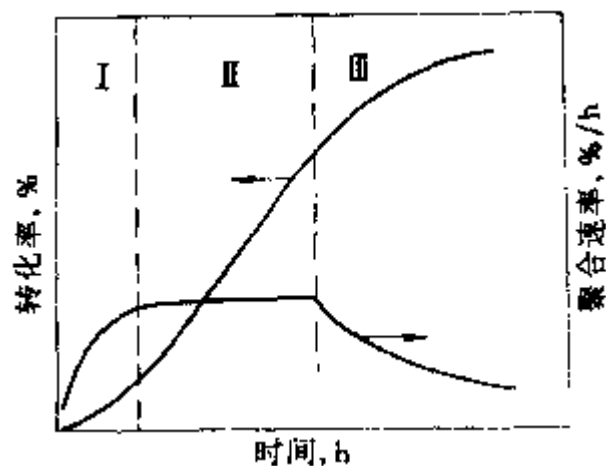


共聚物瞬时组成的变化方向 $1 \rightarrow r_1 > 1, r_2 < 1; 2 \rightarrow r_1 < 1, r_2 < 1$

8、四种聚合方法的比较

	本体聚合	溶液聚合	悬浮聚合	乳液聚合
配方主要成分	单体 引发剂	单体 引发剂 溶剂	单体 引发剂 水 分散剂	单体 水溶性引发剂 水 乳化剂
聚合场所	本体	溶液内	液滴内	胶束和乳胶粒内
聚合机理	遵循自由基聚合一般机理,提高速率的因素往往使分子量降低	伴有向溶剂的链转移反应,一般分子量较低,速率也较低	与本体聚合相同	能同时提高聚合速率和分子量
生产特征	热不易散出,间歇生产(有些也可连续生产),设备简单,宜制板材和型材	散热容易,可连续生产,不宜制成干爆粉状或粒状树脂	散热容易,间歇生产,须有分离、洗涤、干燥等工序	散热容易,可连续生产,制成固体树脂时,需经凝聚、洗涤、干燥等工序
产物特性	聚合物纯净,宜于生产透明浅色制品,分子量分布较宽	一般聚合液直接使用	比较纯净,可能留有少量分散剂	留有少量乳化剂和其他助剂

9、乳液聚合动力学曲线示意图：



I — 加速期; II — 恒速期; III — 减速期

10、常用烯类单体对聚合类型的选择

烯 类 单 体	聚 合 类 型			
	自 由 基	阴 离 子	阳 离 子	配 位
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	①			+
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	①			+
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	①			+
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	①		⊕	+
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	①	⊕	+	①
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	①	⊕	+	①
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$	①			
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	①	+	+	+
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	①			
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	①	+		
$\text{CH}_2=\text{CHF}$	①			
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	①			
$\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$	①			
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$			⊕	+
$\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$	①			
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	①	+		+
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	①	+		+
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	①	+		

注: + — 可以聚合; ① — 已工业化。

11、自由基聚合和离子聚合的特点比较

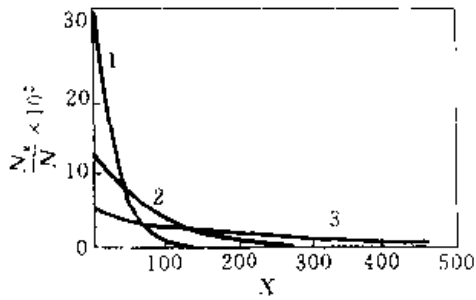
聚合反应	自由基聚合	离子聚合	
		阳离子聚合	阴离子聚合
聚合方法	本体, 溶液, 悬浮, 乳液	本体, 溶液	
引发剂(催化剂)	过氧化物, 偶氮化物。本体, 悬浮聚合可用溶于单体的引发剂; 乳液聚合可用水溶性引发剂; 溶液聚合可用溶于溶剂的引发剂	Lewis 酸, 质子酸, 阳离子生成物, 亲电试剂	碱金属, 有机金属化合物, 碳阴离子生成物, 亲核试剂
单体聚合活性	弱电子基的烯类单体共轭单体	推电子取代基的烯类单体, 易极化为负电性的单体	吸电子取代基共轭的烯类单体, 易极化为正电性的单体
活性中心	自由基 $C\cdot$	碳阳离子 C^+	碳阴离子 C^-
阻聚剂	生成稳定自由基和稳定化合物的试剂	亲核试剂	供给质子的试剂
水、溶剂的影响	水有除去聚合热的作用	要防湿, 溶剂的介电常数有影响	
聚合速度	$k[M][I]^{1/2}$	$k[M]^2[C]$	
聚合度	$k'[M][I]^{-1/2}$	$k'[M]$	
活化能	一般较大	小	

12、自由基聚合和缩聚机理特征的比较

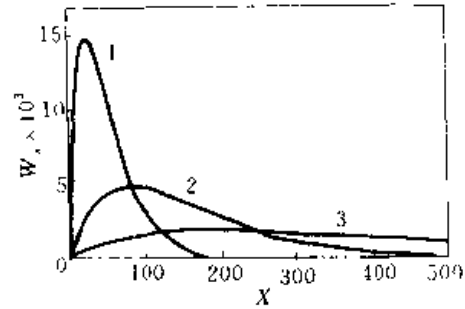
自由基聚合	线型缩聚
1. 可以明显地区分成链引发、增长、终止等基元反应, 其速率常数和活化能并不相同。引发最慢, 成为控制总速率的反应	1. 无所谓链引发、增长、终止。各步反应速率常数和活化能基本相同
2. 少量活性中心迅速和单体加成, 使链增长。单体相互间, 或与聚合物间均不能反应	2. 任何两物种(单体和聚合物)间均能缩合, 使链增长无所谓活性中心
3. 只有链增长反应才使聚合度增加。从一聚体增长到高聚物时间极短, 不能停留在中等聚合度阶段。在聚合全过程中, 由于凝胶效应, 先后聚合度稍有变化	3. 单体、低聚物、高聚物间任何两分子都能反应, 使分子量逐步增加, 反应可以暂时停留在中等聚合度阶段
4. 在聚合过程中, 单体逐渐减少, 聚合物转化率相应增加	4. 聚合初期, 单体几乎全部缩聚成低聚物, 以后再由低聚物转变成高聚物, 转化率变化甚微, 反应程度逐步增加
5. 延长聚合时间, 主要是提高转化率, 对分子量影响较小	5. 延长缩聚时间主要是提高分子量, 而转化率变化较小
6. 反应混合物仅由单体、高聚物及微量活性中心组成	6. 任何阶段, 都由聚合度不等的同系物组成
7. 微量阻聚剂可消灭活性种, 而使聚合终止	7. 由于平衡的限制, 两单体非等当量比, 或温度过低而使缩聚暂停, 这些因素一经消除, 反应又将继续进行

13、分子量分布曲线

不同反应程度下线形缩聚物分子量的数量分布曲线（左图）和质量分布曲线（右图）



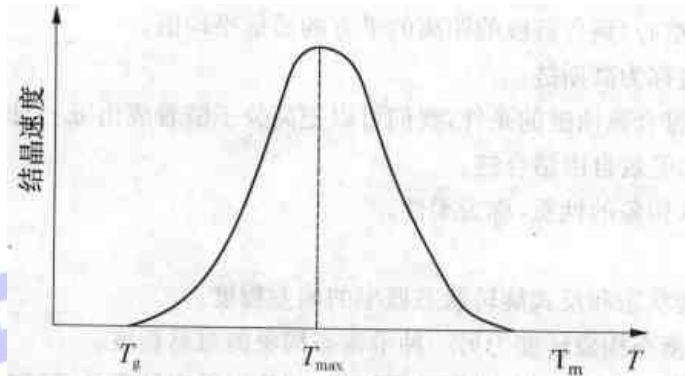
1— $p=0.9500$; 2— $p=0.9875$; 3— $p=0.9950$



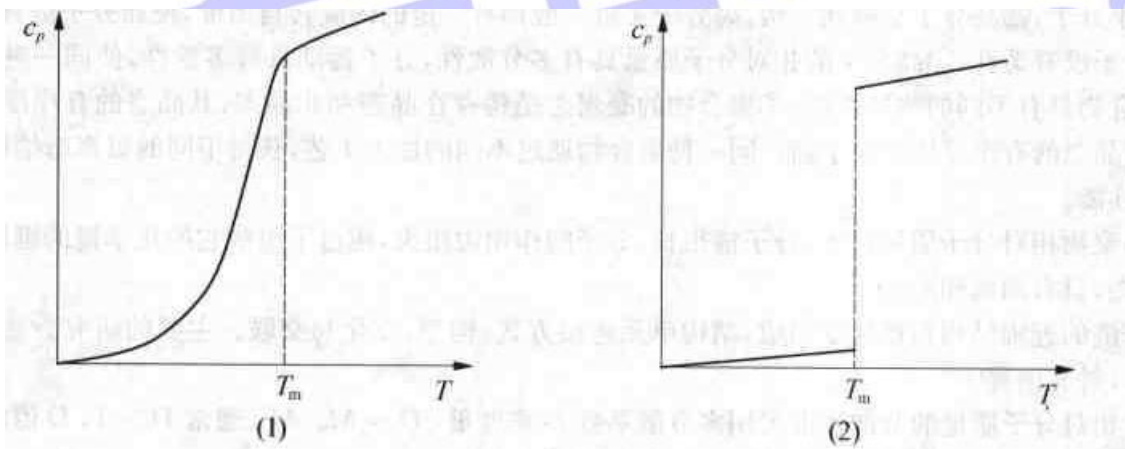
1— $p=0.9500$; 2— $p=0.9875$; 3— $p=0.9950$

高分子物理部分

1、聚合物的结晶速度与温度的关系：

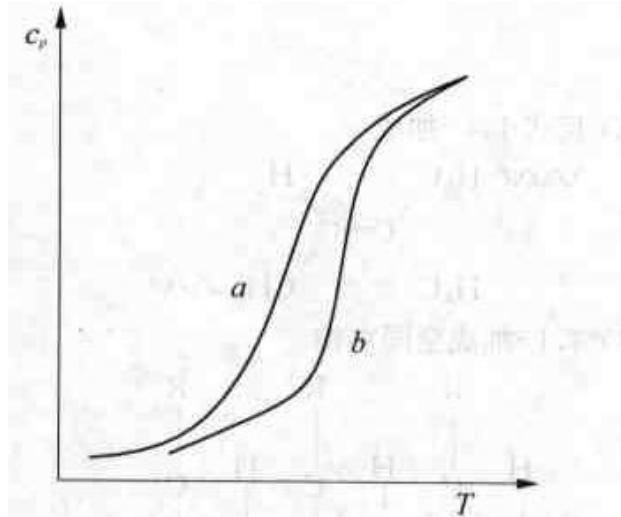


2、结晶聚合物和小分子晶体在加热熔融过程中比热容随温度的变化曲线：

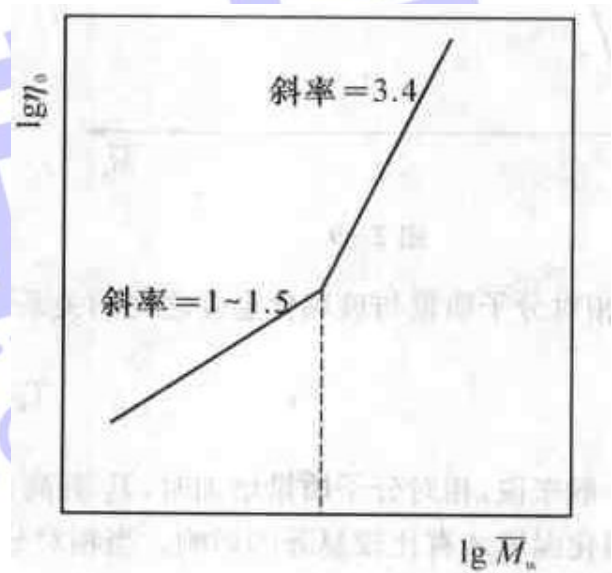
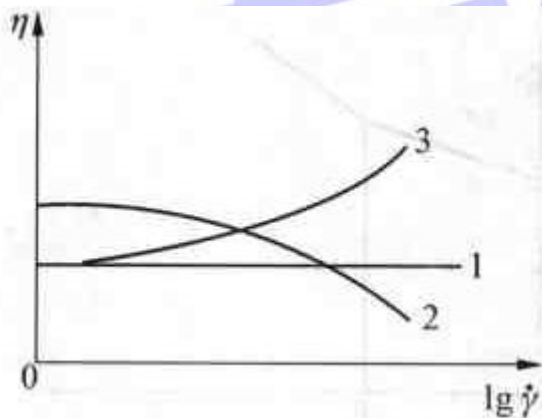


3、

将高密度聚乙烯加热到熔点以上，然后分别以(a) $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和(b) $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却到室温得到两种样品，再将这两种样品以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度加热至融化。请在同一坐标轴上画出这两种样品的比热容随温度的变化情况。

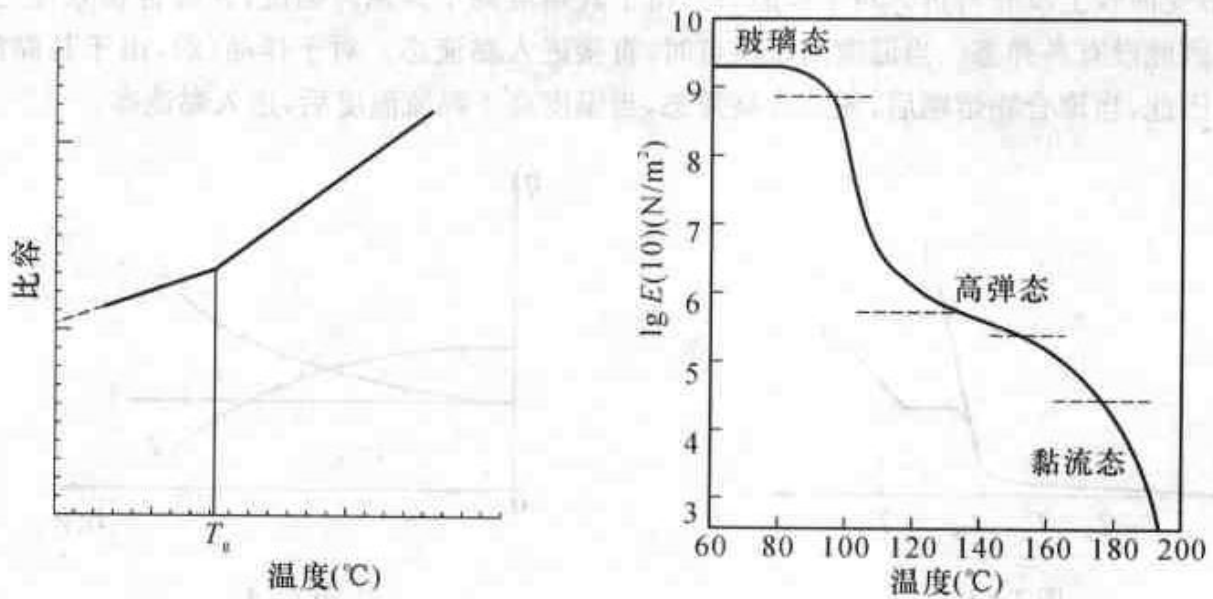


- 4、在同一坐标系中画出牛顿流体、假塑性流体、膨胀性流体粘度随剪切速率的关系图（左图）：
聚合物零切粘度与分子量的关系曲线（右图）



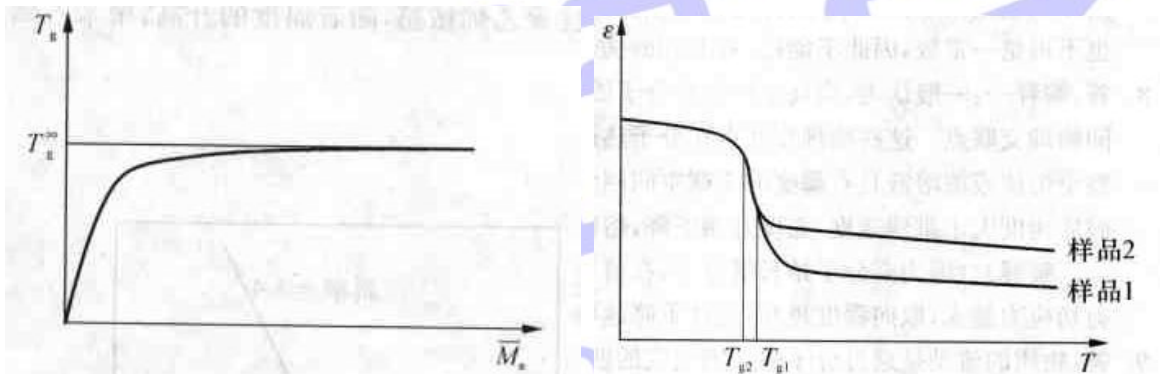
1—牛顿流体；2—假塑性流体；3—膨胀性流体

- 5、聚合物的比容随温度的变化曲线（左图）
非晶态聚合物模量随温度的变化曲线（右图）：



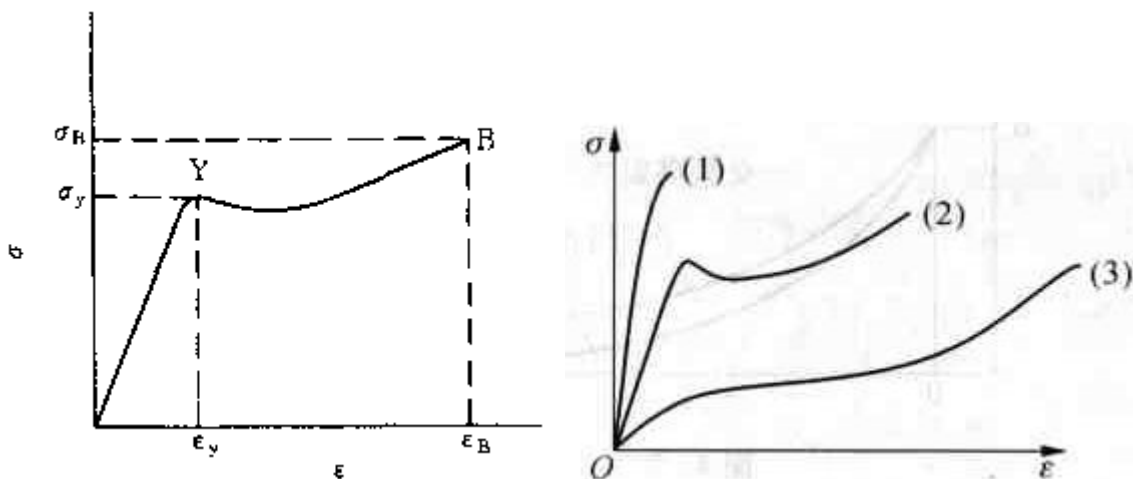
6、玻璃化温度与相对分子质量之间的关系（左图）：

两种交联天然橡胶，样品 1 的交联度大于样品 2 的交联度，在同一坐标系中画出温度--形变曲线（右图）：

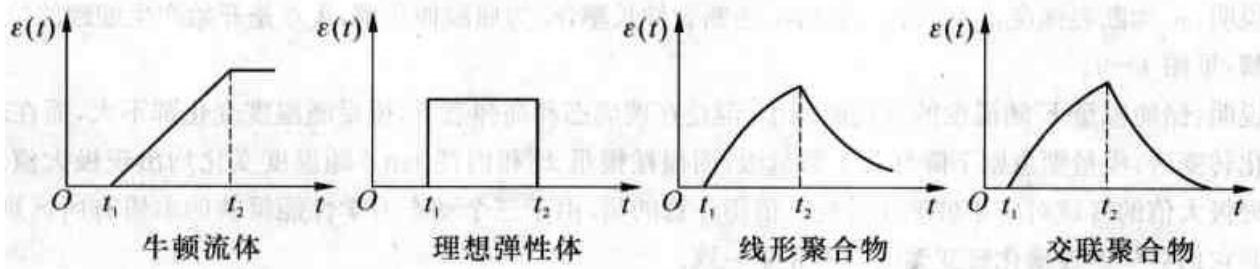


7、非晶态聚合物的应力应变曲线（左图）：

(1) T_b 以下 (T_b 为脆化温度)；(2) $T_b \sim T_g$ ；(3) $T_g \sim T_f$ 。应力—应变曲线（右图）：

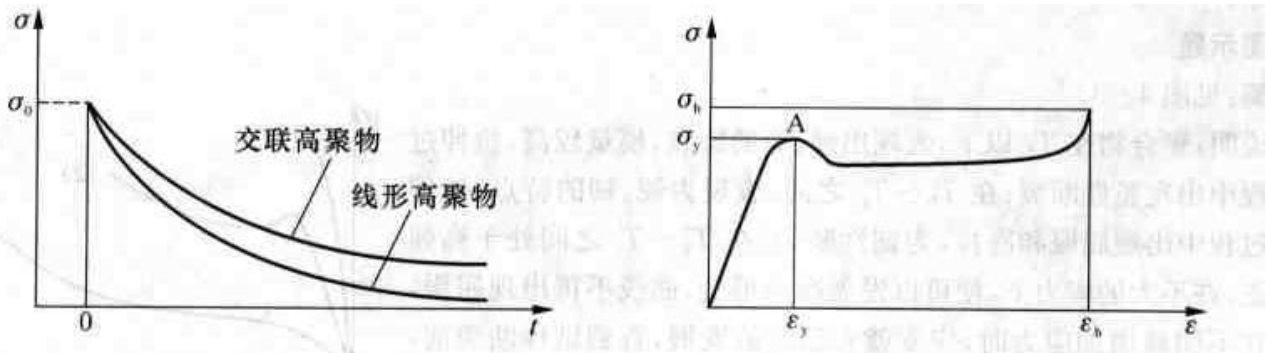


8、对如下四种聚合物施加一恒定应力，然后除去应力，形变--温度曲线（发展和恢复过程）



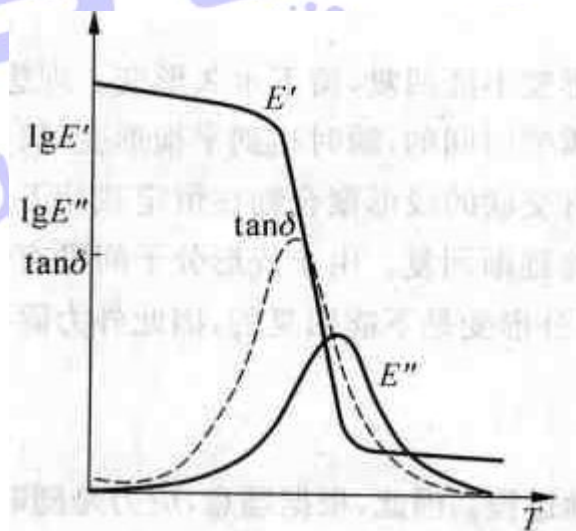
9、交联和线性聚合物的应力松弛曲线（左图）：

结晶聚合物的应力应变曲线（右图）：



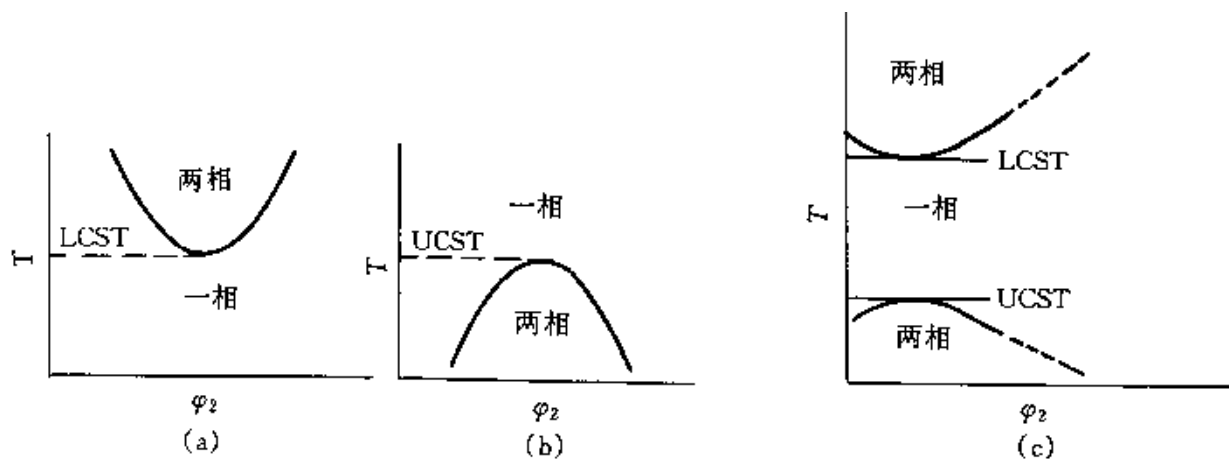
10、储能模量、损耗模量及损耗角的正切值随温度的变化曲线：

储能模量、损耗模量及损耗角的正切值随作用频率的变化曲线：（教材 P150）



补充：

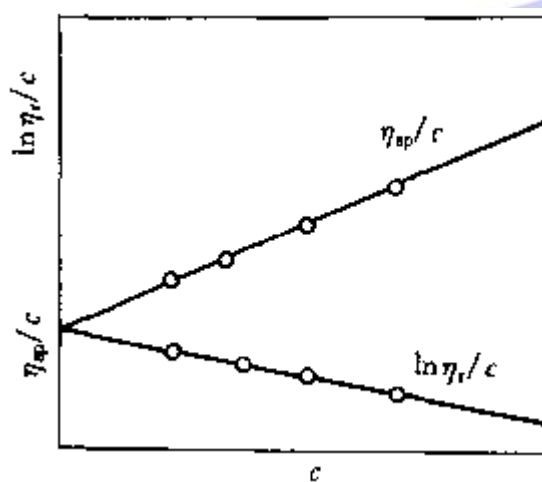
1、聚合物--溶剂体系的相图



2、特性粘度的求法：

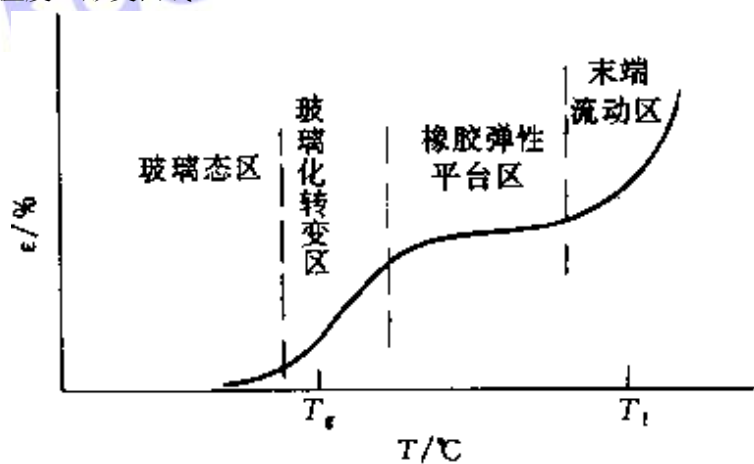
$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta [\eta]^2 c$$

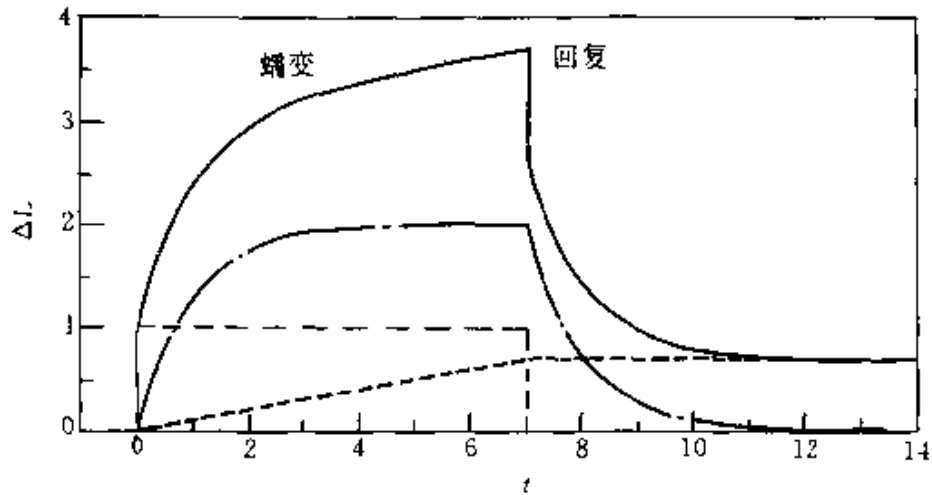


η_{sp}/c 对 c 和 $\ln \eta_r/c$ 对 c 图

3、非晶态聚合物的温度—形变曲线



4、线性非晶态聚合物的蠕变及回复曲线：



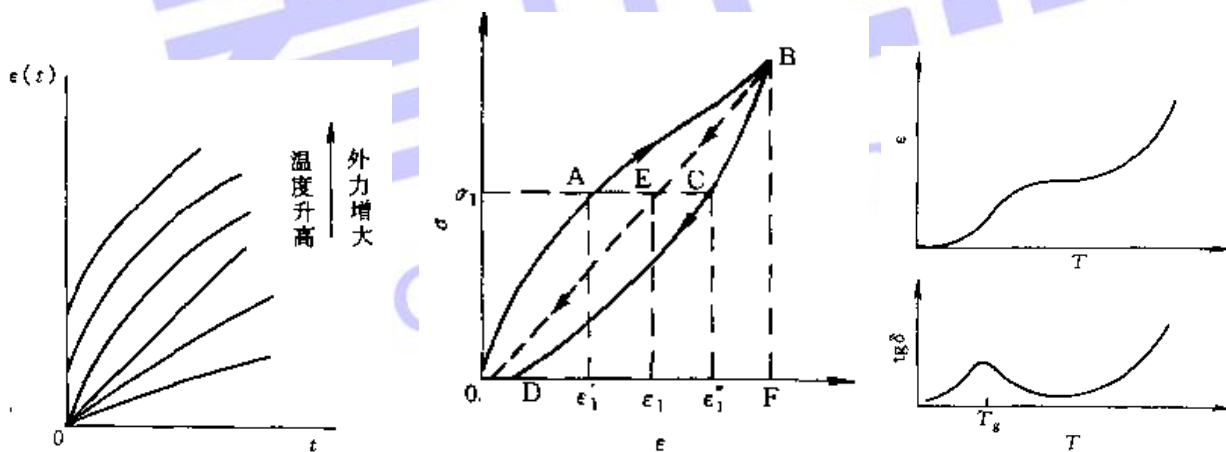
(t 时刻恒定外力下试样的伸长 ΔL 是三部分的叠加:

----- 瞬时弹性响应; - . - . - . - 推迟弹性部分; 粘性流动,
除去外力回复过程完成后, 留下不可回复的形变)

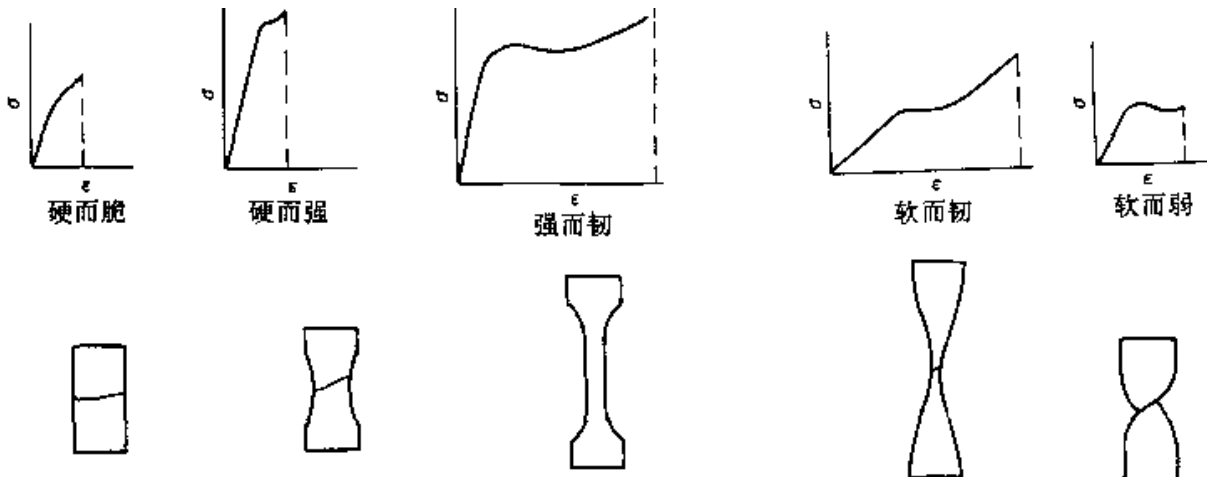
5、蠕变与温度和外力的关系 (左图):

硫化橡胶拉伸和回缩的应力-应变曲线 (中图):

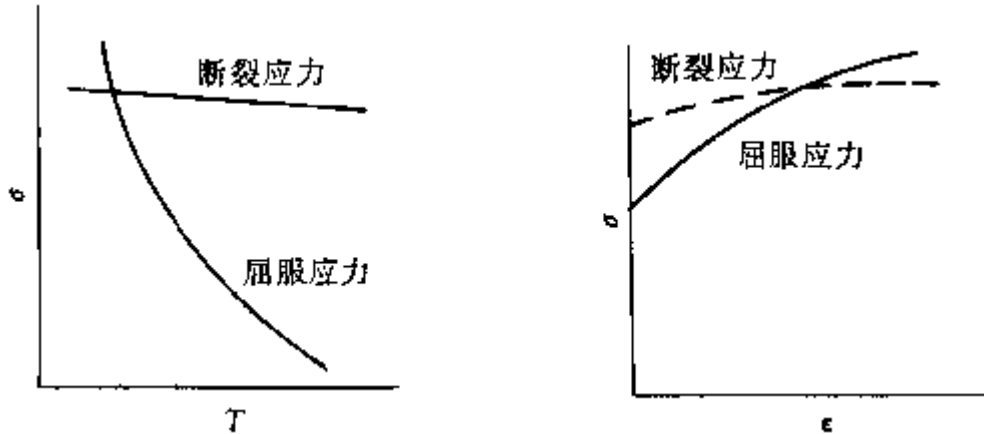
聚合物的形变-温度曲线和内耗温度曲线 (右图):



6、聚合物 5 种类型应力-应变曲线:



7、聚合物应力—温度、应力—应变曲线：

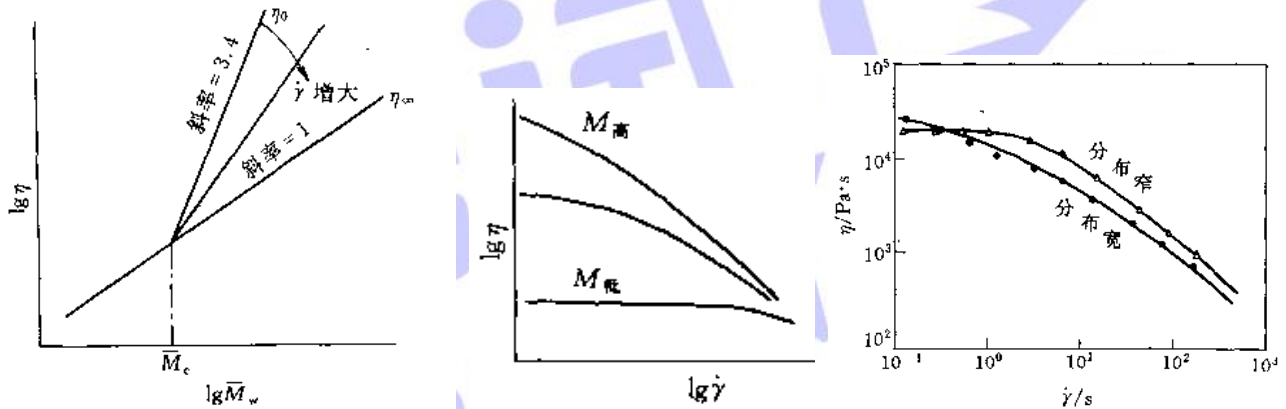


8、聚合物熔体和溶液的普适流动曲线：（教材 P203）

9、切变速率—分子量—粘度的关系（左图）：

分子量对聚合物流动曲线的影响（中图）：

分子量分布对聚物流变曲线的影响（右图）：



四、计算类

高分子化学部分

1、聚合物分子量与聚合度的关系

$$M = DP \cdot M_0 \text{ 或 } M = X_n \cdot M_0$$

例： $\left(\text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_n$ $M = n \cdot M_0$;

$\left(\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH} \cdot \text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \right)_n$ $M = 2n \cdot M_0$;（注意 M_0 的计算方法）

2、自由基聚合速率方程：

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_{il}}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

动力学链长:

$$\gamma = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M \cdot]} = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_p}$$

$$\gamma = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

无链转移时聚合度:

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{\frac{R_{tr}}{2} + R_{tc}} \quad \text{或} \quad \bar{X}_n = \frac{\gamma}{\frac{C}{2} + D}$$

链转移下的聚合度:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

例: 在 100 毫升无阻聚物存在的甲基丙烯酸甲酯中, 加入 0.0242 克过氧化二苯甲酰, 并在 60°C 下聚合。反应 1.5 小时得到聚合物 3 克, 用渗透压法测得其分子量为 831500 (已知 60°C 下 BPO 的半衰期为 48 小时, 引发效率为 0.81, C_I 为 0.02, C_M 为 0.1×10^4 , 甲基丙烯酸甲酯的密度为 0.930g/ml)。试求:

(1) 甲基丙烯酸甲酯在 60°C 下的 k_p^2/k_t 值;

(2) 在该温度下歧化终止和偶和终止所占的比例。

解:

$$(1) \quad R_p = -\frac{d[M]}{dt} \approx -\frac{\Delta M}{\Delta t} = \frac{3}{100} \times \frac{10}{90 \times 60}$$

$$= 5.56 \times 10^{-5} \text{ mol/(l}\cdot\text{s)} \quad (\text{实验结果})$$

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [M][I]^{1/2}$$

将 $[M] = 9.3 \text{ mol/l}$, $[I] = 0.001 \text{ mol/l}$, $f = 0.81$ 以及 $k_d = \frac{0.693}{48 \times 3600} = 4.01 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 代入上式, 则 $\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{R_p^2}{fk_d[I][M]} = 0.011 \text{ l/(mol}\cdot\text{s)}$ 。

(2) 有链转移时数均聚合度有以下关系:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]}$$

将 $\bar{X}_n = 8315$, $C_M = 0.1 \times 10^{-4}$, $C_I = 0.02$, $[I] = 1 \times 10^{-3}$ 以及 $[M] = 9.3$ 代入, 得 $(\bar{X}_n)_0 = 9250$

$(\bar{X}_n)_0$ 为动力学链终止对数均聚合度的贡献。

$$\text{动力学链长 } \nu = \frac{1}{2} \cdot \frac{k_p^2}{k_t} \cdot \frac{[M]^2}{R_p} = \frac{1}{2} \times 0.011 \times \frac{9.3^2}{5.56 \times 10^{-5}}$$

$= 8556$, 如若偶合终止分率为 x , 则歧化终止分率为 $1-x$ 。

$$\text{因} \quad (\bar{X}_n)_0 = \frac{\nu}{\frac{x}{2} + (1-x)} = \frac{2\nu}{2-x}$$

故 $x = 0.15 = 15\%$, $1-x = 0.85 = 85\%$

即 60°C 聚合时, 偶合终止的比例为 15% , 歧化终止的比例为 85% 。

3、温度对聚合速率的影响: Arrhenius 方程

$$k = Ae^{-E/RT}$$

4、自由基聚合反应速率常数的测定

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\frac{R_i}{2} \right)^{1/2} [M] = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (fk_d)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

$$\gamma = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \frac{[M]}{(2R_i)^{1/2}} = \frac{1}{2} \frac{k_p^2}{k_t} \cdot \frac{[M]^2}{R_p} = \frac{1}{2} \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \frac{[M]}{(fk_d)^{1/2} [I]^{1/2}}$$

$$\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{2R_p^2}{[M]^2} = \frac{2R_p\gamma}{[M]^2}$$

自由基寿命（实验测得）：

$$\tau = \frac{[M^{\cdot}]_s}{R_i} = \frac{[M^{\cdot}]_s}{2k_t[M^{\cdot}]_s^2} = \frac{1}{2k_t[M^{\cdot}]_s}$$

$$\tau = \frac{k_p}{2k_t} \cdot \frac{[M]}{R_p}$$

5、自由基聚合歧化终止时聚合物数量分布函数：

$$\frac{N_x}{N} = p^{x-1}(1-p) \quad x \text{---} x\text{-聚体}$$

$$N_x = np^{x-1}(1-p)^2 \quad n \text{---} \text{单体单元总数}$$

质量分布函数：

$$\frac{W_x}{W} = xp^{x-1}(1-p)^2$$

数均聚合度：

$$\bar{X}_n = \frac{n}{N} = \frac{1}{(1-p)}$$

重均聚合度：

$$\bar{X}_w = \frac{2}{1-p}$$

分子量分布：

$$\bar{X}_w / \bar{X}_n = 1 + p = 2$$

6、自由基聚合耦合终止时聚合物数量分布函数：

$$N_x = Nx p^{x-2}(1-p)^2$$

$$N_x = \frac{1}{2} x p^{x-2}(1-p)^3 n$$

质量分布函数：

$$\frac{W_x}{W} = \frac{N_x \cdot x}{n} = \frac{1}{2} x^2 p^{x-2}(1-p)^3$$

数均聚合度：

$$\bar{X}_n = \frac{2}{1-p}$$

重均聚合度：

$$\bar{X}_w = \frac{3}{1-p}$$

分子量分布:

$$\overline{X}_w/\overline{X}_n=1.5$$

7、二元共聚物的组成方程:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (\text{摩尔比})$$

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (\text{摩尔分率})$$

8、恒比点的条件:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1} \quad \text{或} \quad F_1=f_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$$

例: 在生产丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS 树脂) 时, 所采用的丙烯腈 (M1) 和苯乙烯 (M2) 的投料质量比为 24: 76, 其竞聚率 $r_1=0.04$, $r_2=0.40$, 如果在生产中采用单体一次投料聚合工艺, 并在高转化率下才停止反应, 试讨论所得共聚物组成的均匀性。

解:

7. 此共聚体系属于 $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ 有恒比点的共聚体系, 恒比点的 f_1 若为 $(f_1)_A$, 则

$$(f_1)_A = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} = \frac{1-0.4}{2-0.4-0.04} = 0.385$$

根据两单体的分子量可知, 两单体投料重量比为 24:76 相当于其摩尔比为 45:70, 则 f_1 为 0.39。 f_1 与 $(f_1)_A$ 十分接近。因此用这种投料比, 一次投料于高转化率下停止反应仍可制得组成相当均匀的共聚物。

9、共聚合两单体的相对活性:

$$\frac{1}{r_1} = \frac{k_{12}}{k_{11}}$$

10、Q-e 概念

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

例: 单体 M1 和 M2 进行共聚, 50℃时, $r_1=4.4$, $r_2=0.12$, 计算并回答:

(1) 如果两单体极性相差不大, 空间效应的影响也不显著, 那么取代基的共轭效应哪个大? 并解释?

(2) 开始生成的共聚物摩尔组成 M1 和 M2 各占 50%, 问起始单体组成是多少?

解:

(1) 由
$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_1 - e_2)}$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2 - e_1)}$$

且 $e_1 \simeq e_2$, $r_1 = 4.4$, $r_2 = 0.12$
得 $Q_1 > Q_2$

即 M_1 的共轭效应大。

(2) 由
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

得
$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = 0.165$$

即 $f_1 = 0.142$

11、阳离子聚合的聚合度:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t}{k_p[M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

12、阴离子聚合的聚合速率:

$$R_p = k_p [M^-] [M]$$

阴离子聚合的聚合度:

$$\bar{X}_n = \frac{[M]}{[M^-]} = \frac{n[M]}{[C]}$$

13、线性缩聚聚合度的计算:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p}$$

14、不可逆条件下的线性缩聚:

自催化缩聚:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3$$

$$(\bar{X}_n)^2 = 2kc_0^2t + 1$$

外加酸催化:

$$-\frac{dc}{dt} = k' \cdot c^2$$

$$\bar{X}_n = k' C_0 t + 1$$

例：等摩尔二元醇和二元酸经外加酸催化缩聚。证明 P 从 0.98 到 0.99 所需时间与从开始至 $P=0.98$ 所需要的时间相近。

解：

13. 在外加酸催化的聚酯合成反应中存在

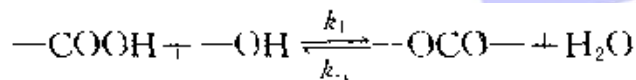
$$\bar{X}_n = K' C_0 t + 1$$

$P = 0.98$ 时, $\bar{X}_n = 50$, 所需反应时间 $t_1 = 49/K'C_0$

$P = 0.99$ 时, $\bar{X}_n = 100$, 所需反应时间 $t_2 = 99/K'C_0$

所以 $t_2 \approx 2t_1$, 故 P 由 0.98 到 0.99 所需时间与从开始至 $P = 0.98$ 所需的时间相近。

15、平衡缩聚动力学：



起始	1	1	0	0
t 时, 水未排除	c	c	$1-c$	$1-c$
水部分排除	c	c	$1-c$	n_{H_2O}

例：现在等摩尔比的二元醇和二元酸为原料于某温度下进行封管均相聚合。试问该产品最终的聚合度是多少？已知 $K=4$ 。

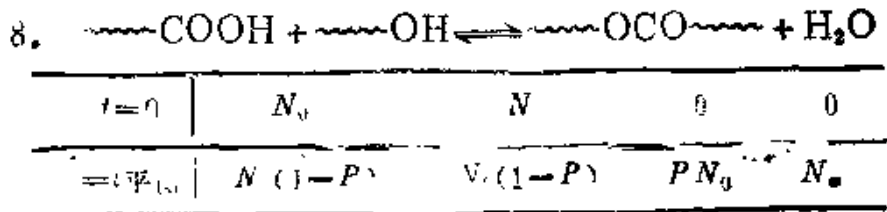
解：

7. 已知 $r=1$, $K=4$ 。根据 $\bar{X}_n = \frac{1}{1-P}$, $\bar{X}_n \approx \frac{K^{1/2}}{P}$,

得 $P = \frac{2}{3}$, $\bar{X}_n = 3$ 。

例：在等摩尔比的乙二醇和对苯二甲酸于 280°C 下进行缩聚反应，已知 K 为 4.9。如达平衡时所得聚酯的聚合度为 15，试问此时体系中残余小分子分数为多少？

解：



其中： N_0 ——起始羟基和羧基的官能团数目；

P ——平衡时反应程度；

N_w ——平衡时 H_2O 分子数。

故
$$K = \frac{p N_w}{N_0(1-p)^2}$$

又
$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p}$$

所以
$$n_w \approx \frac{N_w}{N_0} = \frac{K}{\bar{X}_n(\bar{X}_n - 1)} = \frac{4.9}{15(15-1)} = 0.0233$$

即体系中残余小分子分数 (N_w/N_0) 为 0.0233。

16、基团数比对聚合度的影响：（重点）

$$\bar{X}_n = \frac{1-r}{1+r-2rp}$$

17、线形聚合物的聚合度分布：

X—聚体的数量分布函数：

$$N_x = N p^{x-1} (1-p)$$

X—聚体的质量分布函数：

$$W_x = \frac{x N_x}{N_0} = x p^{x-1} (1-p)^2$$

数均聚合度：

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p}$$

质均聚合度：

$$\bar{X}_w = \frac{1+p}{1-p}$$

分子量分布宽度：

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1+p \simeq 2$$

例：计算并绘出等物质的量的己二酸己二胺在反应程度为 0.99 和 0.995 时的聚合度分布曲线，并比较两者相对分子质量分布的宽度。

解：

根据 Flory 分布函数，聚合度为 x 的聚合物的数均分布函

数是

$$\frac{N_x}{N} = P^{(x-1)}(1-P)$$

聚合度为 x 的聚合物的重重分布函数是

$$W_x = x P^{(x-1)} (1-P)^2$$

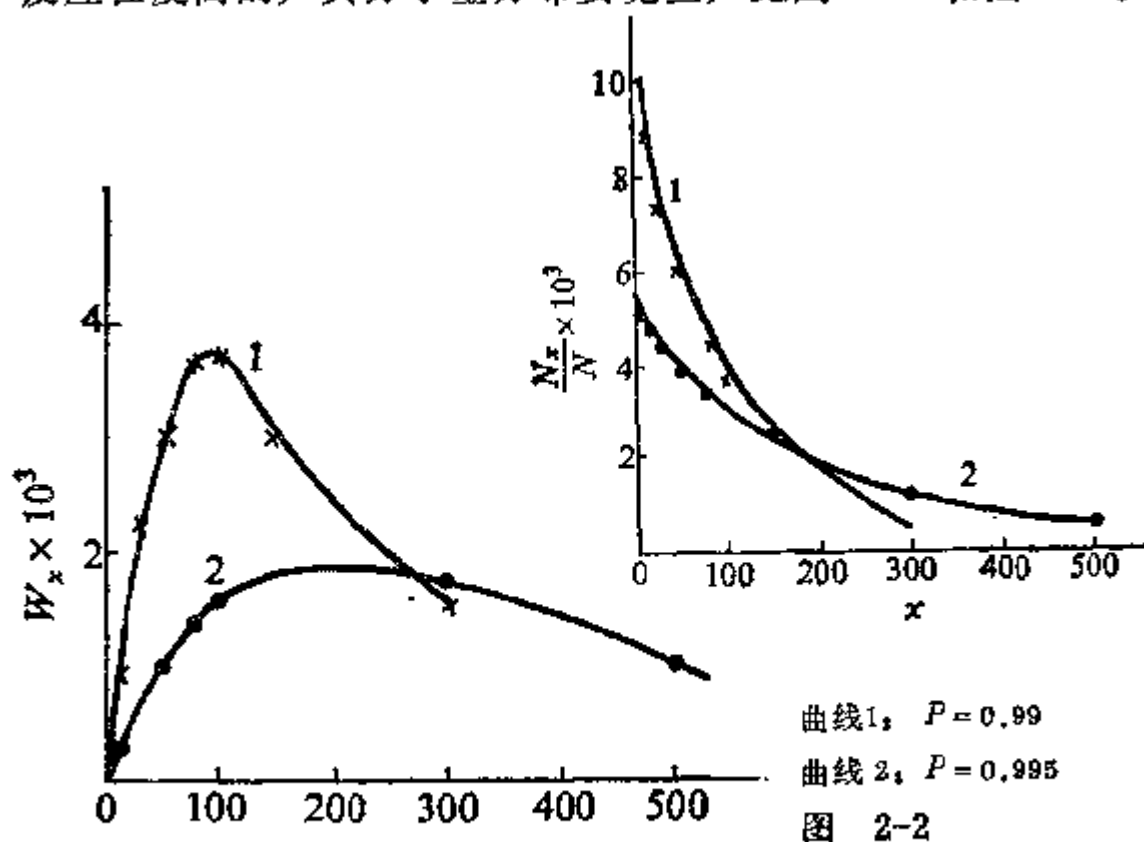
$$P = 0.99$$

x	2	10	30	50	80	100	150	300
$\frac{N_x}{N} \times 10^3$	9.9	9.14	7.47	6.11	4.52	3.70	2.24	0.495
$W_x \times 10^3$	0.198	0.914	2.24	3.06	3.62	3.70	2.48	1.49

$$P = 0.995$$

x	2	10	30	50	80	100	150	300	500
$\frac{N_x}{N} \times 10^3$	4.96	4.78	4.32	3.91	3.37	3.04	2.37	1.12	0.410
$W_x \times 10^3$	0.0498	0.239	0.649	0.978	1.346	1.522	1.777	1.676	1.025

反应程度高的，其分子量分布要宽些，见图 2-1 和图 2-2。



曲线 1, $P = 0.99$ 曲线 2, $P = 0.995$

图 2-1

例：假设羟基酸型单体的缩聚物分子量分布服从 Flory 分布，试问当产物的平均聚合度为 15 时，体系内单体残余的分子数占起始单体分子数的百分之几？

解：

21. 已知 $r = 1, \bar{X}_n = 15$, 根据 $\bar{X}_n = \frac{1}{1-P}$ 求出 $P = 0.93$ 。

因为 $\frac{N_x}{N_0} = P^{x-1}(1-P)^2$, 故当 $x = 1$ 时,

$$\frac{N_1}{N_0} = (0.07)^2 = 0.49\%。$$

所以 $\bar{X}_n = 15$ 时，体系内残余单体分子数占起始单体分子数的 0.49%。

18、平均官能度的计算：

等基团数：

$$\bar{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

非等基团数：

$$\bar{f} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C}$$

19、凝胶点的预测：

Carothers 方程：

$$p_c = \frac{2}{\bar{f}}$$

统计法：

$$(p_A)_c = \frac{1}{(r + r\rho(f-2))^{1/2}}$$

其中： $r = \frac{N_A f_A + N_C f_C}{N_B f_B}$; $\rho = \frac{N_C f_C}{N_A f_A + N_B f_B}$

例：邻苯二甲酸酐与等物质的量的甘油和季戊四醇缩聚，试求：

(1) 平均官能度；

(2) 按 Carothers 法求凝胶点；

(3) 按统计法求凝胶点。

解：

(1) 甘油体系, $\bar{f} = \frac{3 \times 2 + 2 \times 3}{5} = 2.4,$

季戊四醇体系, $\bar{f} = \frac{2 \times 2 + 4 \times 1}{8} = 2.67。$

(2) 甘油体系, $P_o = \frac{2}{2.4} = 0.833;$

季戊四醇体系, $P_o = \frac{2}{2.67} = 0.749。$

(3) 甘油体系, $P_o = \frac{1}{[r + r\rho(f-2)]^{1/2}} = 0.703, r = 1,$

$\rho = 1, f = 3;$

季戊四醇体系, $P_o = \frac{1}{[r + r\rho(f-2)]^{1/2}} = 0.577,$

$r = 1, \rho = 1, f = 4。$

例：计算下列混合物的凝胶点：

(1) 邻苯二甲酸和甘油的摩尔比为 1.50: 0.98;

(2) 邻苯二甲酸、甘油和乙二醇的摩尔比为 1.50: 0.99: 0.002。

20、Carothers 方程在线形缩聚中聚合度计算的应用：

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - pf}$$

高分子物理部分：

1、高分子链的构象统计：

自由连接链：

$$\bar{h}_{f,j}^2 = nl^2$$

自由旋转链：

$$\bar{h}_{f,r}^2 = nl^2 \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \quad \text{或} \quad \bar{h}_{f,r}^2 = 2nl^2$$

锯齿形长链在主链方向上的投影：

$$\bar{h}_{\max}^2 = n^2 l^2 \frac{1 - \cos\theta}{2} \approx \frac{2}{3} n^2 l^2$$

等效自由连接链：

$$h_{\max} = Zb \quad \text{或} \quad \bar{h}^2 = Zb^2$$

柔顺性的表征：空间位阻参数：

$$\sigma = (\bar{h}_0^2 / \bar{h}_{f,r}^2)^{1/2}$$

特征比：

$$C_n = \bar{h}_0^2 / nl^2$$

无扰尺寸:

$$A = (\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$$

例: 一种聚丙烯高分子链的聚合度为 600, 在 θ 条件下该高分子链在外力作用下的最大拉伸比为 10, 求该高分子链的空间位阻参数 σ 和极限特征比 C_∞ 。已知 C-C 键的键长 $l=0.154\text{nm}$, 键角 $\alpha=109^\circ 28'$ 。

解: 最大伸长比为:

$$\lambda_{\max} = L_{\max} / (\bar{r}_0^2)^{1/2} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} nl / (\bar{r}_0^2)^{1/2} = 0.82 \times 1200 \times 0.154 / (\bar{r}_0^2)^{1/2} = 10$$

$$\text{所以 } (\bar{r}_0^2)^{1/2} = 15.2 \text{ nm}$$

$$(\bar{r}_{f,r}^2)^{1/2} = (2nl^2)^{1/2} = (2 \times 1200 \times 0.154^2)^{1/2} = 7.5 \text{ nm}$$

$$\sigma = \left(\frac{\bar{r}_0^2}{\bar{r}_{f,r}^2}\right)^{1/2} = \frac{15.2}{7.5} = 2.03$$

$$C_\infty = \frac{\bar{r}_0^2}{\bar{r}_{f,j}^2} = \frac{\bar{r}_0^2}{nl^2} = \frac{15.2^2}{1200 \times 0.154^2} = 8.1$$

2、晶胞密度:

$$\rho_c = \frac{MZ}{N_A V}$$

聚乙烯: $Z=2$, $M=28$, $a \times b \times c = V = 9.2 \times 10^{-29} \text{m}^3$ 。 $\rho_c = 1.00 \text{g/cm}^3$ 。

3、结晶度的计算:

质量分数:

$$x_c^m = \frac{m_c}{m_c + m_a} \times 100\%$$

体积分数:

$$x_c^v = \frac{V_c}{V_c + V_a} \times 100\%$$

密度法测定结晶度:

$$x_c^m = \frac{v_a - v}{v_a - v_c} = \frac{1/\rho_a - 1/\rho}{1/\rho_a - 1/\rho_c} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$$

$$x_c^v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

例: 已知尼龙 66 完全结晶时的密度为 1.24g/cm^3 , 完全结晶时的密度为 1.07g/cm^3 , 计算质量结晶度为 55.4% 的尼龙 66 样品的密度。

解 由 $f_c^w = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$ 可得

$$\rho = -\frac{\rho_c \rho_a}{f_c^w (\rho_c - \rho_a) - \rho_c} = -\frac{1.24 \times 1.07}{0.554 \times (1.24 - 1.07) - 1.24} = 1.16 \text{ g/cm}^3$$

4、取向度:

$$f = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1)$$

5、高分子溶液热力学计算:

溶度参数的计算:

$$\delta_2 = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} = \frac{F}{V} = \frac{\sum F_i}{V} = \rho \frac{\sum F_i}{M_0}$$

例: Smart 基团贡献加和法计算聚甲基丙烯酸丁酯 (PBMA) 的溶度参数。已知有关基团的吸引常数 (F_i) 和摩尔体积 (V_i) 如下表所示:

基团结构	$F_i (\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}) \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_i (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
$-\text{CH}_2-$	272	16.45
$-\text{CH}_3$	438	22.80
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	190	4.75
$-\text{COOH}$	634	24.00

解

$$\delta = \frac{\sum F_i}{\bar{V}} = \rho \cdot \frac{\sum F_i}{M_0}$$

式中, ρ 为聚合物的密度; \bar{V} 为重复单元的摩尔体积; M_0 为重复单元的相对分子质量; F 为重复单元中某基团的摩尔吸引常数, 单位为 $\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

PBMA 每个重复单元中含有四个 $-\text{CH}_2-$, 两个 $-\text{CH}_3$, 一个 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ 和一个 $-\text{COOH}$, 则

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{\sum F_i}{\bar{V}} = (4 \times 272 + 2 \times 438 + 190 + 634) / (4 \times 16.45 + 2 \times 22.80 + 4.75 + 24.00) \\ &= 19.9 \text{ J}^{1/2} / \text{cm}^{3/2} \end{aligned}$$

混合溶剂溶度参数:

$$\delta_{\text{混}} = \delta_1 \Phi_1 + \delta_2 \Phi_2$$

例: PS ($\delta=8.6$) 及两种溶剂丁酮 ($\delta=9.04$) 和正己烷 ($\delta=7.24$), 要想配制最佳的混合溶剂, 求混合溶剂中两种溶剂的体积分数及体积比。

解 当混合溶剂的溶度参数与 PS 的溶度参数相等时,配置最佳。

设:丁酮的体积分数为 ϕ ,则正己烷的体积分数为 $1-\phi$ 。

$$\delta_p = 8.6 = 9.04 \times \phi + 7.24 \times (1 - \phi)$$

求得丁酮的体积分数 $\phi = 0.75$, 正己烷的体积分数 $1-\phi = 0.25$, 则丁酮与正己烷的体积比为 3:1 时为配置最佳的混合溶剂。

理想溶液混合熵:

$$\Delta S = -k[N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2] = -R[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

高分子溶液的混合熵:

$$\Delta S_M = -R (n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) = -k (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + xN_2}; \phi_2 = \frac{xN_2}{N_1 + xN_2}$$

混合焓:

$$\Delta H_M = \chi_1 kTN_1 \phi_2 = \chi_1 RTn_1 \phi_2$$

混合自由能:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

例: 在 20℃ 将 $1 \times 10^{-5} \text{ mol}$ 的聚甲基丙烯酸甲酯 ($M_n=10^5$, $\rho=1.20 \text{ g/cm}^3$) 溶于 150g 氯仿 ($\rho=1.49 \text{ g/cm}^3$) 中, 试计算混合熵, 混合焓和混合自由能。已知 $\chi_1=0.377$ 。

解:

$$\Delta S_M = 0.0835$$

$$\Delta H_m = kT \chi_1 N_1 \phi_2 = \chi_1 RTn_1 \phi_2 = 0.377 \times 8.314 \times 293 \times 1.27 \times 0.008 = 9.33$$

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = 9.33 - 293 \times 0.0835 = -15.1$$

6、分子量的计算:

数均分子量:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i x_i M_i \quad \text{或} \quad \overline{M}_n = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i \frac{m_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}$$

重均分子量:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \sum_i w_i M_i \quad \text{或} \quad \overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2 / \sum_i n_i}{\sum_i n_i M_i / \sum_i n_i}$$

Z 均分子量: (教材 P79)

粘均分子量: (教材 P79)

7、分子量分布宽度

分布宽度指数:

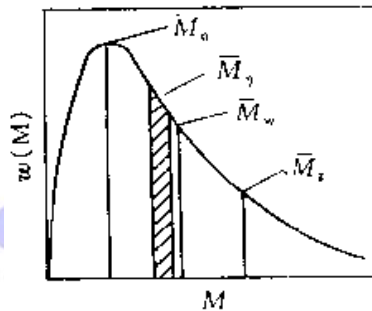
σ_n^2 = (教材 P79)

$$\sigma_w^2 \equiv \overline{[M - \bar{M}_w]^2} = (\overline{M^2})_w - \bar{M}_w^2 = \bar{M}_w \cdot \bar{M}_z - \bar{M}_w^2 = \bar{M}_w^2 \left[\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} - 1 \right]$$

多分散系数:

$$\alpha = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad \left(\text{或} \quad \alpha = \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} \right)$$

分子量分布曲线:



例: 假定聚合物试样中含有三组分, 其相对分子量分别为 1 万, 10 万, 100 万, 相应的质量分数分别为: 0.2, 0.5, 0.3, 计算此试样的数均分子量, 重均分子量和 Z 均分子量, 并求分布宽度指数 σ_n^2 , σ_w^2 和多分散系数 d。

$$\text{解: } \bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{1}{\sum W_i / M_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \sum W_i M_i$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum Z_i M_i}{\sum Z_i} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i}$$

$$\sigma_n^2 = \bar{M}_n^2 \left(\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 \right)$$

$$\sigma_w^2 = \bar{M}_w^2 \left(\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} - 1 \right)$$

$$d = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad \text{或} \quad d = \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$$

已知 $W_1 = 0.2$, $M_1 = 10^4$, $W_2 = 0.5$, $M_2 = 10^5$, $W_3 = 0.3$, $M_3 = 10^6$

代入上述各式得

$$\bar{M}_n = 3.95 \times 10^4 \quad \bar{M}_w = 3.52 \times 10^5 \quad \bar{M}_z = 8.67 \times 10^5 \quad \sigma_n^2 = 1.23 \times 10^{10}$$

$$\sigma_w^2 = 1.81 \times 10^{11}$$

$$d = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 8.91 \quad \text{或} \quad d = \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} = 2.46$$

8、渗透压法计算分子量:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left[\frac{1}{M} + A_2 c \right]$$

例：在 25℃ 的 θ 溶剂中，测得浓度为 $7.36 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ 的聚氯乙烯溶液的渗透压为 0.248g/cm^2 ，求此试样的相对分子质量和第二维利系数 A_2 ，并指出所得相对分子质量是何种平均值？

解： $\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c \right)$

在 θ 溶剂中， $A_2 = 0$ ，则

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M_n} \right)$$

$$R = 8.478 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

将已知数据代入上式：

$$M_n = RTc/\pi = 8.478 \times 10^4 \times 298 \times 7.36 \times 10^{-3} / 0.248 = 7.50 \times 10^5, \text{ 为数均相对分子质量。}$$

9、Avrami 方程

$$\frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = \exp(-Kt^n)$$

10、简单拉伸情况下：

应变：

$$\epsilon = \frac{(l - l_0)}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

应力：

$$\sigma = \frac{F}{A_0}$$

简单剪切情况下：

应变：

$$\gamma = \frac{S}{d} = \tan \theta$$

应力：

$$\tau = \frac{F}{A_0}$$

均匀压缩应变：

$$\Delta = \frac{\Delta V}{V_0}$$

杨氏模量、切变模量、体积模量：

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\frac{F}{A_0}}{\frac{\Delta l}{l_0}}$$

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{F}{A_0 \tan \theta}$$

$$B = \frac{P}{\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)} = \frac{PV_0}{\Delta V}$$

泊松比:

$$\nu = -\frac{\Delta m/m_0}{\Delta l/l_0} = \frac{-\epsilon_T}{\epsilon}$$

三种模量之间关系:

$$E = 2G(1 + \nu) = 3B(1 - 2\nu)$$

例: 已知 25℃ 时某聚苯乙烯样品的剪切模量为 $1.25 \times 10^9 \text{ N/m}^2$, 泊松比为 0.35, 求其拉伸模量 (E) 和体积模量 (B) 是多少? 并比较三种模量的数值大小?

解 已知 $G = 1.25 \times 10^9 \text{ N/m}^2$, $\nu = 0.35$,
根据关系式

$$E = 2G(1 + \nu) = 3B(1 - 2\nu)$$

$$E = 2G(1 + \nu) = 2 \times 1.25 \times 10^9 \times (1 + 0.35) = 3.38 \times 10^9 \text{ N/m}^2$$

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} = \frac{3.38 \times 10^9}{3(1 - 2 \times 0.35)} = 3.75 \times 10^9 \text{ N/m}^2$$

很显然: $B > E > G$ 。

11、橡胶状态方程:

$$\sigma = \frac{\rho RT}{M_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$\frac{N_1 \overline{M}_c}{N_A} = \rho$$

12、粘弹性的力学模型:

Maxwell 模型: 应力松弛过程:

$$\sigma(t) = \sigma(0)e^{-Et/\eta} \quad \text{或} \quad \sigma(t) = \sigma(0)e^{-t/\tau}$$

Kelvin 模型: 蠕变过程:

$$\epsilon(t) = \left(\frac{\sigma_0}{E} \right) (1 - e^{-Et/\eta}) \quad \text{或}$$

$$\epsilon(t) = \left(\frac{\sigma_0}{E} \right) (1 - e^{-t/\tau'}) = \epsilon(\infty) (1 - e^{-t/\tau'})$$

蠕变恢复:

$$\epsilon(t) = \epsilon(\infty) e^{-t/\tau'}$$

13、Boltzmann 叠加原理总应变:

$$\epsilon(t) = \Delta\sigma_1 D(t - u_1) + \Delta\sigma_2 D(t - u_2) + \Delta\sigma_3 D(t - u_3) + \cdots = \sum_{i=1}^n \Delta\sigma_i D(t - u_i)$$

14、WLF 方程 ($T_g - T_g + 100^\circ\text{C}$) (教材 P167)

15、分子量与零切粘度的关系:

$$\text{当 } \bar{M}_w < \bar{M}_c \text{ 时, } \eta_0 = K_1 \bar{M}_w^{1-1.6}$$

$$\text{当 } \bar{M}_w > \bar{M}_c \text{ 时, } \eta_0 = K_2 \bar{M}_w^{3.4-3.5}$$

例: 欲将一聚合物的粘度降低一半, 试估算聚合物的重均相对分子质量应降低多少?

解 (1) 假定 $\bar{M}_w < \bar{M}_c$, 则

$$\eta_0 = K_1 \bar{M}_w$$

得

$$\frac{\eta_{02}}{\eta_{01}} = \frac{K_1 \bar{M}_{w2}}{K_1 \bar{M}_{w1}} = \frac{\bar{M}_{w2}}{\bar{M}_{w1}}$$

即

$$\frac{\bar{M}_{w2}}{\bar{M}_{w1}} = \frac{1}{2} = 0.5$$

(2) 假定 $\bar{M}_w > \bar{M}_c$, 则

$$\eta_0 = K_2 \bar{M}_w^{3.4}$$

得

$$\frac{\eta_{02}}{\eta_{01}} = \frac{1}{2} = \frac{\bar{M}_{w2}^{3.4}}{\bar{M}_{w1}^{3.4}}$$

$$\frac{\bar{M}_{w2}}{\bar{M}_{w1}} = \left(\frac{1}{2} \right)^{1/3.4} = 0.816$$

16、Arrhenius 方程:

$$\eta = A e^{\Delta E_a / RT}$$

例：聚乙烯的粘流活化能 $E=23.4\text{KJ/mol}$ ，试计算欲从 150°C 时的粘度降低一半时需要提高多少温度？

第四章 真题难度及命题灵活程度综合分析

高分子考研试题主要为主观题，难度不大，只要把基本知识掌握好，理解全面，就没问题。

09 年主要考到名词解释、简述题、综合题、计算这四类题型，名词解释较简单，就是常见的一些；简答题考到四种聚合方法的比较；综合题考到综述聚合物的结构与性能的关系；计算题考到三道自由基聚合中的一些计算，都是基本公式的运用。

从考题的形式来看，更加主观化，考察学生对基本知识的理解情况，从考题的内容来看。考察学生的综合能力，要学会全面作答，对于计算题学生需要抓住各种计算题型，把讲义总结的各种公式掌握好。

考试点
kaoshidian.com