

# 高分子物理

## 习题解答

第一版

吴玉章学院 08 级  
高分子科学与工程学部  
2010



# 第一章 高聚物的结构

## 【习题解答】

### 1. 简述高聚物结构的主要特点。

高聚物的结构特点：分子很大且结构复杂；高分子链具有新的结构层次——高分子链的构象和柔性；高聚物相对分子质量的统计性和多分散性；高分子链结构中存在有一般小分子化合物所没有的交联结构；结构单元之间的范德华力非常大以至于高聚物根本不存在气态；高聚物凝聚态结构的复杂性。

### 2. 决定高分子材料广泛应用的基本分子结构特征是什么？

高分子结构的多层次性

### 3. 高分子凝聚态结构包括哪些内容？

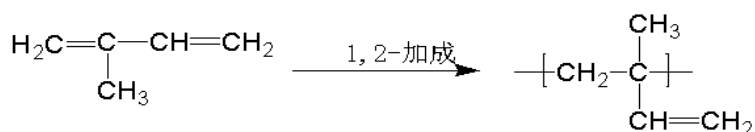
高分子的凝聚态结构包括 5 个方面：晶态结构，非晶态结构，液晶态结构，取向态结构，织态结构。

### 4. 高分子的构型和构象有何区别？如果聚丙烯的规整度不高，是否可以通过单键的内旋转提高它的规整度？

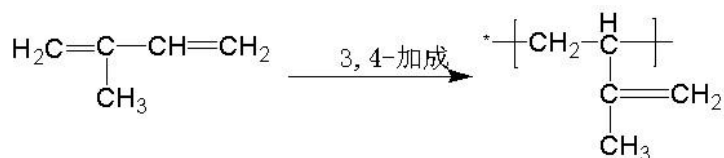
构型是分子中最邻近的原子间的相对位置的表征，即化学键固定的原子在空间的几何排列。构象是由单键的内旋转而产生的分子在空间的不同形态。构型之间的转变需要有化学键的重组，是化学变化，因此构型具有时间和空间上的确定性。构象的转变仅来自自由分子热运动引起的σ单键的内旋转，是物理变化，具有时间和空间上的不确定性。因此不能通过单键内旋转提高 PP 的规整度。提高聚丙烯的等规度须改变构型，构象是围绕单键内旋转所引起的排列变化，改变构象只需克服单键内旋转位垒即可实现，而且分子中的单键内旋转是随时发生的，构象瞬息万变，不会出现因构象改变而使间同 PP（全同 PP）变成全同 PP（间同 PP）；而改变构型必须经过化学键的断裂才能实现。

### 5. 试写出线型聚异戊二烯加聚产物可能有那些不同的构型。

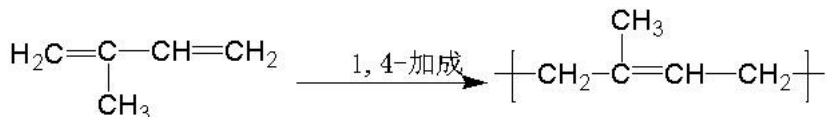
异戊二烯加成可以 1, 2-加成，3, 4-加成和 1, 4-加成。



全同，间同，无规。头头，头尾。



全同，间同，无规。头头，头尾。



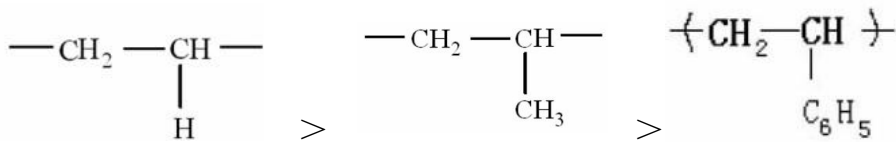
顺式，反式。



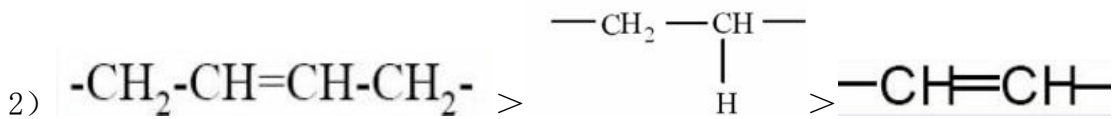
8) 聚酰胺 6.6, 聚对苯二甲酰对苯二胺;

9) 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚对苯二甲酸丁二醇酯。

1)

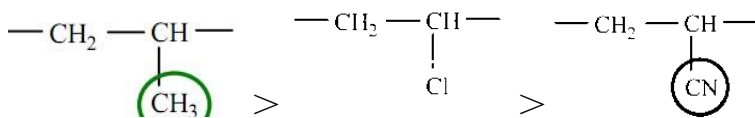


侧基大, 内旋转受阻, 柔顺性下降



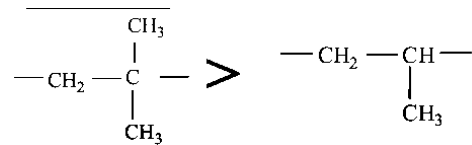
分子链含孤立双键, 柔顺性好。含共轭双键, 分子链呈刚性。

3)



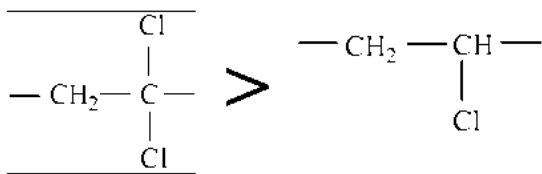
取代基的极性愈大, 内旋转能垒越高, 柔性越差。

4)

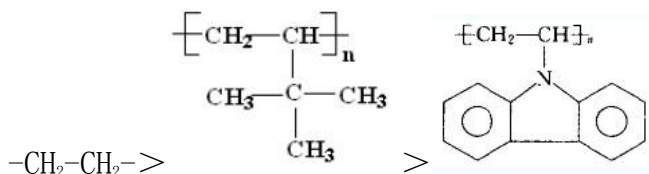


主链上带有对称的取代基, 使链间距增大, 相互作用力减弱, 就比带有不对称性取代基的高分子链具有更大的柔顺性。

5)

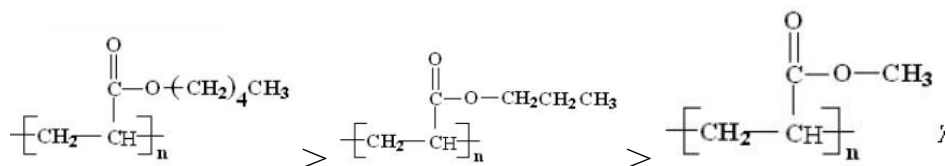


6)



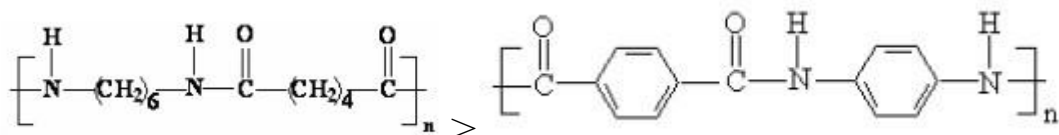
取代基的体积越大, 空间位阻越大, 内旋转受阻, 柔性变差。

7)



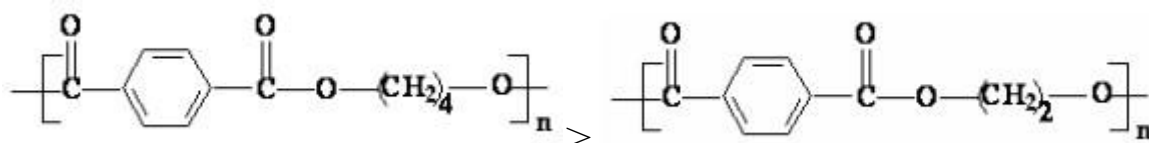
[侧链为脂肪族时，侧链越长，分子构象数越多，分子链越柔顺。]

8)



后者含有苯环结构，分子链刚性增加。

9)



前者碳链长，构象数增加，柔性较好。

#### 10. 为什么真实的内旋高分子链比相应的高斯链的均方末端距要大些？

不同于理想化的高斯链，真实的高分子链占有一定的体积，单键的内旋转需要克服一定的能垒且有键角的限制，即链段之间的并非自由连接的，所以真实的均方末端距要大于高斯链。????

#### 11. 分子量不相同的聚合物之间用什么参数比较其大分子链的柔顺性？

可用单位分子量的均方末端距作为衡量分子柔顺性的参数，令

$$A = \sqrt{\frac{h_0^2}{M}}, \quad A \text{ 值愈小，分子愈柔顺。}$$

#### 12. 试从统计热力学观点说明高分子链柔顺性的实质。

根据统计热力学，熵是量度体系无序程度的物理量，由 Boltzmann 公式， $S = k \ln \Omega$ ， $\Omega$  为高分子链一切可取的构象数，如果高分子长链取卷曲形态，那么分子可取的构象数将很大。构象数大，相应的构象熵就越大，分子链卷曲越厉害。由熵增原理，孤立高分子链在没有外力作用下总是自发地采取卷曲形态，使构象熵趋于最大。这就是高分子链柔顺性的实质。

#### 13. 用键为单位统计大分子链的末端距与用链段为单位统计末端距有何异同？那种方法更复合实际情况？

两种链的分布函数相同。但任何化学键不能做到自由旋转与任意取向，而分子中的链段却可以。以链段为统计单元的高斯链体现了大量的柔性高分子的共性，因而更加接近真实情况。

#### 14. 一个高分子链的聚合度增大 100 倍，其链的尺寸扩大了多少倍？

$$\sqrt{h^2} = \sqrt{N l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}}$$

链的尺寸可以用根均方末端距表示：

其中  $N$  为键数， $l$  为键长， $\theta$  为键角的补角。对于自由旋转链

当分子链的聚合的增大 100 倍，也就意味着分子链中键数增大 100 倍。

所以链的根均方末端距增大了 10 倍。

15. 假定聚丙烯中键长为  $0.154\text{nm}$ ，键角  $109.5^\circ$ ，无扰尺寸  $A=835\times 10^{-4}\text{nm}$ ，刚性因子（空间位阻参数） $\sigma=1.76$ ，求其等效自由结合链的链段长度  $b$ 。

已知聚丙烯的无扰尺寸  $A$ ，且

所以，聚丙烯的分子量

$$M = \frac{h_0^2}{A^2} = \frac{h_0^2}{(835 \times 10^{-4})^2}$$

设聚丙烯的键数为  $n$ ，则

$$M = 42 \times \frac{n}{2} = \frac{h_0^2}{A^2} = \frac{h_0^2}{(835 \times 10^{-4})^2}$$

$$n = \frac{h_0^2}{21A^2} = \frac{h_0^2}{21(835 \times 10^{-4})^2}$$

所以，聚丙烯的等效自由结合链的链段长度  $b$

$$b = \frac{h_0^2}{L_{\max}} = \frac{h_0^2}{\left(\frac{2}{3}n^2l^2\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{h_0^2}{\sqrt{\frac{2}{3}}nl} = \frac{h_0^2}{\sqrt{\frac{2}{3}}\frac{h_0^2}{21A^2}l} = \frac{21A^2}{\sqrt{\frac{2}{3}} \times 0.154} = 1.164\text{nm}$$

16. 聚乙烯是塑料，全同立构聚丙烯也是塑料，为什么乙烯和少量丙烯的共聚物却是乙丙橡胶？

聚乙烯分子链柔顺且规整性好，因此容易结晶，得到的是结晶态的 PE，虽然其玻璃化温度低于室温，却可以作为塑料使用。全同立构聚丙烯分子柔顺性也较好，而且分子链规整性好，也是容易结晶的高聚物，常温下作为塑料使用。而乙丙橡胶由于是无规共聚，分子链上甲基的位置是完全无规的，因此分子整体规整性被破坏，难以形成结晶结构，其  $T_g$  低于室温，常作为橡胶使用。

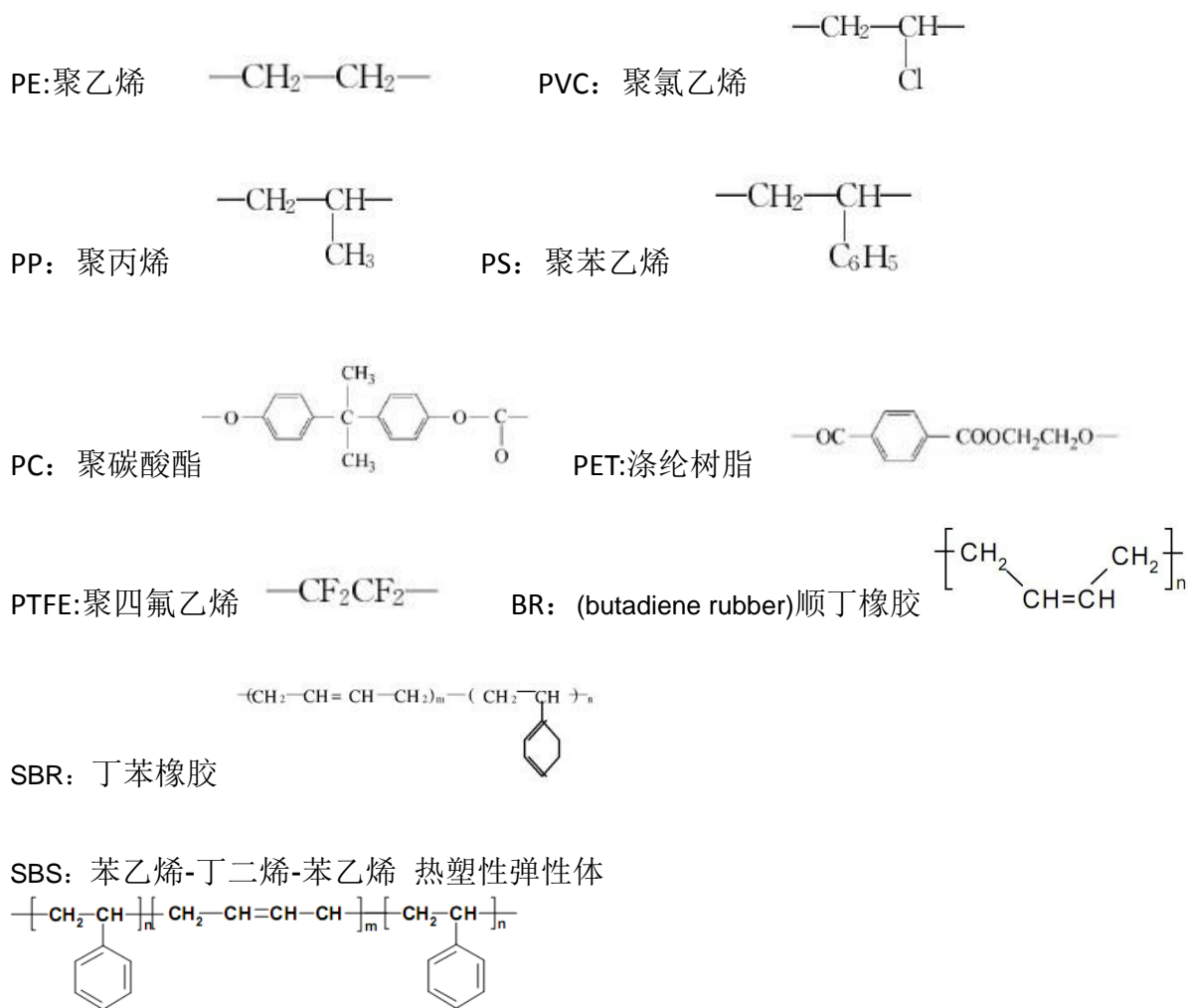
17. 为什么取向态是高聚物独有的聚集态？试分析取向对高聚物性能的影响。

线性高分子充分伸展的时候其长度为其宽度的成百上千倍，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着某特定方向作优势的平行排列，这就是取向。

在取向的高分子材料中，链段在某些方向上是择优取向的，因此材料呈现各向异性。取向后，抗张强度和挠曲疲劳强度在取向方向上显著增加，而与取向方向相垂直的方向则降低。取向高分子材料上发生了光的双折射现象，即在平行和垂直取向方向上的折射率出现了变化。取向通常还使材料的玻璃化温度升高，对结晶性的高聚物其密度和结晶度也会提高。

18. 写出下列英文缩写表示的高聚物中文名称，并写出重复单元（链节或结构单元）。

PE、PVC、PP、PS、PC、PET、PTFE、BR、SBR、SBS、



### 19. 名词解释:

近程结构	远程结构	链段与链节
均方旋转半径	大分子链的末端距	构型与构象
液晶态	取向函数	高斯链
等规立构	无规立构	柔顺性与刚性

**近程结构:** 高分子重复单元的化学结构和立体结构合称为高分子的近程结构

**远程结构:** 由若干个重复单元组成的大分子的长度和形状称为高分子的远程结构

**链段与链节:** 高分子链中能自由取向并在一定范围独立运动的最小单元称为链段。链节是指高分子链中不断重复的单元。

**均方旋转半径:** 分子链质心与组成该分子链所有链段质心之间矢量距离的均方值。

**大分子链的末端距:** 高分子链中由一端指向另一端的有向线段

**构型与构象:** 构象系指由 C-C 单键内旋转而形成的空间排布。构型系指化学键连接的邻近原子或原子团之间的空间状态表征。

**液晶态:** 某些物质的结晶受热熔融或被溶剂溶解之后, 仍部分地保持晶态物质分子的有序排列, 呈现各项异性的物理性质, 形成一种兼有晶态和液态部分性质的过渡状态, 称为液晶态。

**取向函数:**  $f = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1)$

**高斯链：**统计单元为一个链段且链段与链段之间自由结合，无规取向的高分子链称为等效自由结合链，因为其链段分布函数服从高斯分布，故也称为高斯链。

**等规立构：**聚合物一种或两种构型的结构单元以单一顺序重复排列。

**无规立构：**手性中心的构型呈无规排列。

**柔顺性和刚性：**高分子长链能以不同程度卷曲的特性。

**20.** 今有三种嵌段共聚物 **M-S-M**，实验中测定，当聚苯乙烯嵌段 (**S**) 的质量百分数为 50% 时，在苯溶剂中 **S** 段的均方根长度为 10.2nm。当 **C-C** 键角为  $109^{\circ}28'$ 、键长为 0.15nm，假定内旋转不受位垒限制时，求出共聚物中 **S** 段和 **M** 段 (**PMMA**) 的聚合度。

对于自由旋转链，

$$N = \frac{\overline{h_{fr}^2}}{2L^2} = \frac{(10.2)^2}{2 \times 0.15^2} = 2312$$

S 段的聚合度 
$$\overline{X}_n = N/2 = \frac{2312}{2} = 1156$$

苯乙烯 **St** 的相对分子质量为 104；甲基丙烯酸甲酯 **MMA** 的相对分子质量为 100

设 **M** 段的聚合度为  $\overline{X}_n$   $1156 \times 104 = 2\overline{X}_n \times 100$

**M** 段的聚合度 
$$\overline{X}_n = 601$$

**21. 定性分析 ABS 塑料中三种链结构单元组分，对其性能的影响。**

**ABS** 树脂是由丙烯腈，丁二烯和苯乙烯的三元共聚物。其中丙烯腈具有 **CN** 基，能使聚合物耐化学腐蚀，提高制品的抗张强度和硬度。丁二烯使聚合物呈现橡胶状韧性。这是制品抗冲强度增高的主要因素；苯乙烯的高温流动性能较好，便于加工成型，且可以改善制品的表面光洁度。

**22. 试以甲烷和聚乙烯为例，说明高分子化合物（聚合物或高聚物）的许多物理性质与低分子物不同的主要原因是什么？**

高分子的许多物理性质迥异于小分子的原因在于高分子与低分子的结构有霄壤之别。牖陈如下：

- 1) 分子很大结构复杂：高聚物有成千上万的结构单元聚合而成，相对分子质量很大，比如 **PE** 比甲烷的结构复杂得多。并且 **PE** 还在线性，支化和网状等不同的形态。
- 2) 由于 **C—C** 单键组成的高分子链由于内旋转而变得非常柔软，是的 **PE** 链具有柔性。
- 3) **CH<sub>4</sub>** 的相对分子质量是确定的，而 **PE** 的相对分子质量具有统计性和多分散性。
- 4) 结构单元之间的分子间作用力非常大因此 **PE** 不存在气态，具有上千个结构单元的 **PE** 链分子链作用力的总和将达到几千焦每摩以上，比任何一种主键键能都大很多，以至于在外力还没有拆开他们以前，化学键就先断了。而甲烷常温下是一种气体

**23. 为什么顺式-1,4 聚异戊二烯的玻璃化温度( $T_g = -70^{\circ}\text{C}$ )，比反式-1,4 聚异戊二烯( $T_g = -53^{\circ}\text{C}$ ) 低？在室温下前者是橡胶，而后者则不能作为橡胶使用？**

顺式的聚异戊二烯，分子链与分子链间的距离较大，在室温下是一种弹性很好的橡胶。而反式的聚异戊二烯分子链结构也比较规整，容易结晶，在室温下为硬韧状物。

**24. 何谓取向函数？何谓解取向？为什么化学纤维拉伸取向后要进行处理？**

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

。使分子取向无序紊乱, 熵值增加的过程称为解取向。热处理的作用有二: 其一是使链段部分解取向, 消除内部应力, 是纤维获得弹性。其二是减小纤维的沸水收缩率。如果纤维未经热处理, 被拉直了的链段有强烈的蜷曲倾向, 纤维在受热或使用过程中就会自动收缩。

## 25. 简要分析影响高分子链柔顺性的因素。

(1) 主链结构: 碳链高聚物主链无极性, 分子内相互作用小, 内旋转位垒也较小, 所以分子链的柔性大。含孤立双键的高分子链, 由于邻近双键的单键的内旋转容易, 故柔性较好。含共轭双键的高分子链主链不能旋转, 是刚性链。杂链高聚物的分子链是柔性链。

(2) 取代基的影响: 极性, 取代基沿分子链排布的距离, 取代基在主链上的对称性, 取代基的体积

(3) 氢键, 体积效应, 溶剂的作用。

26. 某单烯类聚合物的聚合度为 104, 试计算分子链完全伸展时的长度是其均方根末端距的多少倍? (假定该分子链为自由旋转链)。并由分子运动观点解释某些高分子材料在外力作用下可以产生很大变形的原因。

单烯类聚合物, 主链为 C 链, 聚合度为 104 时, 主链中键数  $N=208-1=207$ 。

分子链完全伸展时的长度  $L_{\max} = \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} NI$

均方根末端距  $\left(\overline{h_{f,r}^2}\right)^{1/2} = \sqrt{2NI}$

所以  $\frac{L_{\max}}{\left(\overline{h_{f,r}^2}\right)^{1/2}} = \frac{\left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} NI}{\sqrt{2NI}} = \sqrt{\frac{N}{3}} = \sqrt{\frac{208}{3}} = 8.31$

即分子链完全伸展时的长度是其均方根末端距的 8.31 倍。

可见高分子链在一般情况下是相当卷曲的, 在外力作用下链段运动的结果是使分子趋于伸展。于是某些高分子材料在外力作用下可以产生很大形变, 理论上, 聚合度 2000 的聚乙烯完全伸展可形变 36.5 倍。

## 第二章 高分子溶液

### 【习题解答】

#### 1. 高分子溶液的热力学与低分子溶液的热力学偏差原因何在?

高分子溶液的热力学性质与低分子溶液的偏差在于其混合熵大很多。因为高分子是由许多结构单元组成的长链分子, 具有一定的柔顺性, 每个分子本身可以采取许多构象, 因此高分子溶液中分子的排列方式比同样分子数目的小分子溶液的排列方式多很多。

2. Flory-Huggins 溶液理论的贡献是什么? 该理论成立的前提是真实体系引入平均化假定, 试说明这些假定条件。

**Flory-Huggins** 借助于类晶格模型运用统计热力学方法推导出高分子溶液的混合熵，混合热等热力学性质的表达式。该理论的推导是建立在如下假定之下：

- (1) 溶液中分子的排列像晶体一样是一种类似晶格的排列，高分子由  $x$  个链段组成，每个链段的体积与溶剂分子的体积相等。
- (2) 高分子链是柔性链，所有的构象具有相同的能量。
- (3) 溶液中高分子链段是均匀分布的。

### 3. 应用似晶格模型推导高分子溶液混合熵的表达式。

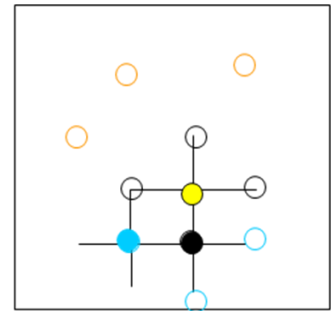
#### Flory-Huggins theory (Lattice Model 格子模型)

体系中有  $N_1$  个溶剂分子 +  $N_2$  个链段数为  $x$  的高分子

总格子数:  $N = N_1 + xN_2$

已有  $j$  个高分子放入，剩下  $N - xj$  个空格，求第  $j+1$  个高分子的放置方式  $W_{j+1}$

1. 放置第  $j+1$  个高分子的第 1 个链段的概率  $N - xj$
2. 放置第  $j+1$  个高分子的第 2 个链段的概率  $Z(N - xj - 1)/N$
3. 放置第  $j+1$  个高分子的第 3 个链段的概率  $(Z-1)(N - xj - 2)/N$
- x. 放置第  $x$  个链段的概率  $(Z-1)(N - xj - x + 1)/N$



#### Entropy of mixing from FH theory

$$W_{j+1} = (N - xj) \times Z \left( \frac{N - xj - 1}{N} \right) \times (Z - 1) \left( \frac{N - xj - 2}{N} \right) \times (Z - 1) \left( \frac{N - xj - 3}{N} \right) \cdots (Z - 1) \left( \frac{N - xj - x + 1}{N} \right)$$

$$Z \approx Z - 1$$

$$W_{j+1} = \left( \frac{Z - 1}{N} \right)^{x-1} \frac{(N - xj)!}{(N - xj - x)!}$$

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1}{N_2!} \prod_{j=0}^{N_2-1} W_{j+1} = \frac{1}{N_2!} \left( \frac{Z - 1}{N} \right)^{N_2(x-1)} \frac{N!}{(N - x)! (N - 2x)! \cdots (N - xN_2)!} \\ &= \frac{1}{N_2!} \left( \frac{Z - 1}{N} \right)^{N_2(x-1)} \frac{N!}{(N - xN_2)!} \end{aligned}$$

#### Entropy of solution

$$S_{\text{solution}} = k \ln \Omega = k \left[ N_2(x-1) \ln \left( \frac{Z - 1}{N} \right) + \ln N! - \ln N_2! - \ln(N - xN_2)! \right]$$

$$S_{\text{solution}} = -k \left[ N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + xN_2} - N_2(x-1) \ln \frac{Z-1}{e} \right]$$

混合前的熵由纯溶剂和高聚物组成，纯溶剂只有一个微观状态，其相应的熵为零，将聚合物解取向态作为其混合前聚合物的微观状态，则，令  $N_1=0$

$$S_{\text{polymer}} = kN_2 \left[ \ln x + (x-1) \ln \frac{Z-1}{e} \right]$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mixing}} &= S_{\text{solution}} - (S_{\text{solvent}} + S_{\text{polymer}}) \\ &= -k \left[ N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + xN_2} + N_2 \ln \frac{xN_2}{N_1 + xN_2} \right] = -k [N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2] \\ &\quad - R \frac{V_m}{V_s} \left[ \phi_1 \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{x} \ln \phi_2 \right] \end{aligned}$$

4. 高分子-溶剂相互作用参数  $\chi_1$  的物理意义是什么？ $\chi_1$  与温度、溶剂性质有何关系。

$\chi_1$  反应高分子与溶剂混合时相互作用能的变化。当温度一定时， $\chi_1 < 1/2$  为良溶剂， $\chi_1 > 1/2$  为劣溶剂， $\chi_1 = 1/2$  为  $\Theta$  溶剂。

当溶剂一定时， $T \uparrow$ ， $\chi_1 \downarrow$

温度越高，溶剂化作用越强，高分子链越伸展。

5. 什么是  $\Theta$  温度？如何测定  $\Theta$  温度？若温度高于、等于和低于  $\Theta$  温度时，试分别讨论高分子溶液的热力学性质及高分子在溶液中的形态。

当聚合物溶液处于  $\Theta$  时，溶剂的过量化学势为零，符合理想溶液的规律。高分子链在溶液中处于无扰状态，排斥体积为零。

当  $T > \theta$  时， $\Delta\mu_1^E < 0$ 。说明高分子溶液比理想溶液更倾向于溶解，溶剂和高分子链的作用大于高分子链段之间的作用。高分子链在  $T > \theta$  的溶液中由于溶剂化作用而扩张，排斥体积大于零。

$T < \theta$  时， $\Delta\mu_1^E > 0$ ，高分子链在溶液中发生坍缩，排斥体积小于零。

$\theta$  温度测定方法

① 渗透压法：已知  $\frac{\pi}{c} = RT \left[ \frac{1}{M} + A_2 C \right]$ ，当  $T$  和溶剂不变时，改变浓度  $c$ ，测其对应的  $\pi$ ，将  $\frac{\pi}{c} \sim$

$c$  作图，其直线的斜率就为  $A_2$ 。通过这种方法，改变不同的温度（溶剂不变），测不同温度下的  $A_2$  值，将  $A_2$  对  $T$  作图， $A_2=0$  的温度即为  $\theta$  温度。见图 1。

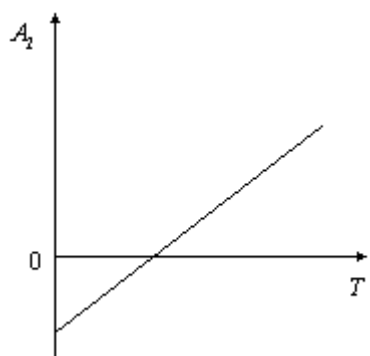


图 1  $A_2$  对  $T$  作图

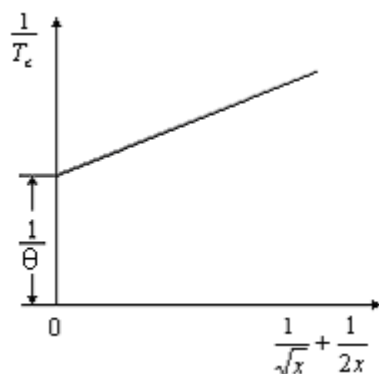


图 2  $\frac{1}{T_c}$  对  $(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x})$  作图

②外推法：

高聚物的临界共溶温度用  $T_c$  表示，相应的 Huggins 参数用  $\chi_1$  示之。已知高聚物的相对分子质量越大， $\chi_1$  越小， $T_c$  越高，所以  $T_c$  有相对分子质量依赖性。由稀溶液理论得

$$\psi_1(1 - \frac{\theta}{T_c}) = \frac{1}{2} - \chi_1,$$

所以在临界共溶点有

$$\begin{cases} \psi_1(1 - \frac{\theta}{T_c}) = \frac{1}{2} - \chi_1^* \\ \chi_1^* = \frac{1}{2}(1 + \frac{1}{\sqrt{x}})^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x} \end{cases}$$

$$\text{两式合并得 } \frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} [1 + \frac{1}{\psi_1}(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x})]$$

测定不同相对分子质量的  $T_c$ ，将  $\frac{1}{T_c}$  对  $(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x})$  作图，然后外推到相对分子质量无穷大

（ $x \rightarrow \infty$ ）时的  $T_c$ ，即为  $\theta$  温度，由斜率可得  $\psi_1$ （图 2）。

6. 试由高分子溶液的 Gibbs 混合自由能推导溶液中溶剂的化学位变化  $\Delta u_1$  的数学表达式。并说明在什么条件下高分子溶液的行为符合理想溶液的行为。

$$\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n\chi_1\phi_2)$$

$$\begin{aligned}\text{则 } \Delta\mu_1 &= \left[ \frac{\partial(\Delta G_m)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} \\ RT \left[ \frac{\partial}{\partial n_1} \left( n_1 \ln \frac{n_1}{n_2 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} + n_1 \chi_1 \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right) \right] \\ &= RT \left[ \ln \phi_1 + \left( 1 + \frac{1}{x} \right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right]\end{aligned}$$

当溶液浓度很稀时,

$$\phi_2 \ll 1, \ln \phi_1 = \ln(1 - \phi_2) \approx -\phi_2 - \frac{1}{2} \phi_2^2$$

$$\therefore \Delta\mu_1 = RT \left[ \frac{-\phi_2}{x} + \left( \chi_1 - \frac{1}{2} \right) \phi_2^2 \right]$$

当  $\chi_2 = \frac{1}{2}$ , 且高分子与溶剂分子体积相等时,

$x = \frac{V_2}{V_1} = 1$ , 则有:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_1 &= RT \frac{-\phi_2}{x} = RT \left[ \frac{-1}{x} \cdot \frac{xn_2}{n_1 + n_2} \right] \\ &= -RT \frac{n_2}{n_1 + n_2} = -RTx_2\end{aligned}$$

而理想溶液

$$\begin{aligned}\Delta G_m^1 &= RT [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \\ \Delta\mu_1^1 &= \left[ \frac{\partial(G_m^i)}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} \\ &= RT \frac{\partial}{\partial n_1} \left[ n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right] \\ &= RT \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = RT \ln x_1 \\ &= RT \ln(1 - x_2) \approx RTx_2\end{aligned}$$

则此时:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^i$$

## 7. 高聚物的溶解过程有什么特点? 晶态高聚物和非晶态高聚物的溶解过程有何不同之处?

高聚物的溶解过程有以下三个特点:

1. 先溶胀, 后溶解。交联的高聚物只溶胀, 不溶解。
2. 溶解度与相对分子质量有关。相对分子质量大的聚合物溶解度小。

3. 溶解度与高聚物的凝聚态结构有关。晶态高聚物比非晶态高聚物更难溶解。

晶态高聚物由于分子排列规整，堆砌紧密，分子间相互作用力很强，以致溶剂分子渗入高聚物内部非常困难。因此晶态高聚物首先须转化为非晶态才能溶解。

8. 在室温下，有无溶剂可以使下列各高聚物溶解？为什么？

- |              |         |            |
|--------------|---------|------------|
| A. 聚乙烯       | B. 聚丙烯  | C. 聚丙烯腈    |
| D. 聚酰胺（尼龙-6） | E. 聚苯乙烯 | F. PMMA    |
| G. 聚对苯二甲酸乙二酯 | H. 硫化橡胶 | I. 固化的环氧树脂 |

- A. 聚乙烯，结晶聚合物，非极性，在室温下无溶剂可溶  
 B. 聚丙烯，同上  
 C. 聚丙烯腈：极性结晶高聚物，室温下可溶于极性溶剂  
 D. 聚酰胺（尼龙-6），结晶聚合物，极性，在室温下有溶剂可溶  
 E. 聚苯乙烯，非晶聚合物，非极性，分子堆砌松散，在室温下有溶剂可溶  
 F. PMMA，极性非晶聚合物，分子堆砌松散，室温下可溶于极性溶剂  
 G. 聚对苯二甲酸乙二酯，同 C  
 H. 硫化橡胶，分子间交联，无溶剂可溶，可溶胀  
 I. 固化的环氧树脂，分子间交联，无溶剂可溶，可溶胀

9. 溶胀和溶解有何不同？试从分子运动观点说明线型高聚物和交联高聚物溶胀的最终状态的区别。

由于溶剂分子与高分子链的运动速度相差悬殊，因此溶剂很快渗入高分子内部，而高分子链向溶剂扩散却较慢。因此聚合物在溶解初期宏观上表现为体积膨胀，称之为溶胀。随着溶解时间增大，高分子链逐渐向溶剂扩散，最终形成分子分散的均相体系，称之为溶解。线性高聚物溶胀后，高分子可以均匀分散于溶剂中，即可以溶解。而对于交联高聚物而言，由于分子链间有交联的化学键的作用，分子运动受到牵制，不能完全分散，因此宏观上只表现为体积膨胀即溶胀，而不能溶解。

10. 试述选择高聚物溶剂的原则。某塑料厂加工生产出一批 PE 桶，试问能否用来装存粗汽油（粗汽油为非极性液烃混合物）？

对于极性非晶态聚合物：相似相溶，极性相近。

对于非极性非晶态聚合物：相似相溶（Hildebrand 公式）。

对于极性晶态聚合物：广义酸碱作用原则。

对于非极性晶态聚合物：相似相溶，接近熔点易溶。

PE 为晶态高聚物，在常温下不能溶解，故可以用来盛装粗汽油。

11. 用磷酸三苯酯（ $\delta_1=19.6$ ）作 PVC（ $\delta_{PVC}=19.4$ ）的增塑剂，为了增加相溶性，尚需加入一种稀释剂（ $\delta_2=16.3$ ，分子量  $M=350$ ），试问这种稀释剂的最适量是多少？

$$\delta_{\text{混}} = \delta_1\phi_1 + \delta_2\phi_2 = \delta_1\phi_1 + \delta_2(1-\phi_1)$$

$$\delta_{PVC} = \delta_{\text{混}} = 19.4$$

$$\therefore 19.6\phi_1 + 16.3 - 16.3\phi_1 = 19.4$$

$$\phi_1 = \frac{31}{33} \quad \phi_2 = \frac{2}{33} = 0.061$$

可加入的这种稀释剂的体积分数为 0.061。

**12.** 由于乙烯醇单体不稳定，聚乙烯醇由聚醋酸乙烯酯水解制得。纯的聚醋酸乙烯酯（0%水解）是不溶于水的，然而随着水解度的增加（直至 87%水解度）聚合物变得更易溶于水。但是，进一步提高水解度却减少了室温下的水溶性。简要解释之。并对下列三种物质的耐水性进行排序：聚醋酸乙烯酯，PVA，维尼纶。

纯的聚醋酸乙烯酯是不溶于水的，可以在酸或碱催化时发生醇（水）解。随着水解的进行，分子链上的醋酸根逐渐转变成羟基，羟基的亲水性使聚合物变得更易溶于水。但是水解度增加到 87%以后，大量的羟基易形成分子间氢键，使分子间作用力大于水与聚合物之间的相互作用力，此时聚合物在室温下的水溶性下降。

耐水性：聚醋酸乙烯酯 > 维尼纶 > PVA

要进行 PVA 缩甲醛反应：是将水解制备的 PVA 溶解于热水中，经过纺丝、拉伸形成部分结晶的纤维（晶区不溶于水，但是非晶区亲水，且能溶胀），在酸做催化剂，使纤维与甲醛缩合反应。由缩醛化并不完全，尚有孤立的羟基存在。

**13.** 何谓增塑作用？选择增塑剂的原则是什么？增塑剂对高聚物的性能有何影响？

为改善某些高聚物的使用性能和加工性能，常在高聚物中混溶一定量的高沸点，低挥发性的小分子物质，使高聚物塑性增大，称为增塑作用。

增塑剂的选择原则：互溶性，有效性，耐久性。

增塑剂的加入降低了其玻璃化温度和粘流转变温度，使其可加工性变好。且由于增塑剂保留在制件中，使分子链比未增塑前较易活动，改善其耐寒和抗冲性能。

**14. 解释名词**

**A. UCST 和 LCST**

最高共溶温度和最低共溶温度。

**B. 凝胶和冻胶**

凝胶是高分子链之间以化学键形成的交联结构的溶胀体，加热不溶不熔，既是高分子的浓溶液，又是高弹性的固体。

冻胶是由高分子间以分子间作用力形成的，加热时可以溶解。

**C. 高分子电解质**

在侧链中有许多可电离的离子型基团的高分子称为高分子电解质。

**D. 溶解度参数  $\delta$**

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}}$$

15. 试由 Flory-Huggins 溶液理论导出的化学位变化公式出发, 推算高分子溶液相分离拐点的临界值  $\chi_{1c}$  和  $\phi_{2c}$ 。

由共混体系的吉布斯焓变

$$\Delta G_M = \frac{RTV}{V_S} \left[ \frac{\phi}{x_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{x_B} \ln(1-\phi) + \chi_1 \phi(1-\phi) \right]$$

临界条件: 三个极值和两个拐点同时出现

令其二阶导数和三阶导数为零

$$\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi^2} = \frac{RTV}{V_S} \left[ \frac{1}{x_A \phi} + \frac{1}{x_B (1-\phi)} - 2\chi_1 \right] = 0$$

$$\frac{\partial^3 \Delta G_M}{\partial \phi^3} = \frac{RTV}{V_S} \left[ -\frac{1}{x_A \phi^2} + \frac{1}{x_B (1-\phi)^2} \right] = 0$$

$$\phi_c = \frac{\sqrt{x_B}}{\sqrt{x_A} + \sqrt{x_B}}$$

$$\chi_{1c} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{x_A}} + \frac{1}{\sqrt{x_B}} \right)^2$$

16. 35℃时, 环己烷为聚苯乙烯(无规立构)的  $\theta$  溶剂。现将 300mg 聚苯乙烯( $\rho=1.05 \text{ g/cm}^3$ ,  $M_n=1.5 \times 10^5$ ) 于 35℃溶于 150ml 环己烷中, 试计算: (1) 第二维利系数  $A_2$ ; (2) 溶液的渗透压。

(1)  $\theta$  溶液  $A_2=0$

$$\frac{\Pi}{C} = \frac{RT}{M}$$

(2)

$$\Pi = RT \frac{C}{M} = 8.314 \times 308 \times \frac{300/150}{1.5 \times 10^5} = 0.034 \text{ kg/m}^2 = 34 \text{ g/cm}^2$$

### 第三章 高聚物的分子量及其分子量分布

#### 【习题解答】

1. 高聚物的分子量与低分子物相比有何特点?

大: 聚合物的分子量在  $10^4$  以上

散: 聚合物的分子量具有多分散性因而仅具统计意义

2. 测定高聚物分子量的方法有哪些? 试讨论各种方法测定的分子量范围及分子量的统计意义, 其中哪些方法是绝对方法? 哪些是相对方法?

方 法 名 称	适 用 范 围	相对分子质量意义	方法类型
端基分析法	$3 \times 10^4$ 以下	数 均	绝对法
冰点降低法	$5 \times 10^3$ 以下	数 均	相对法
沸点升高法	$3 \times 10^4$ 以下	数 均	相对法
气相渗透法	$3 \times 10^4$ 以下	数 均	相对法
膜渗透法	$2 \times 10^4 - 1 \times 10^6$	数 均	绝对法
光散射法	$2 \times 10^4 - 1 \times 10^7$	重 均	绝对法
超速离心沉降速度法	$1 \times 10^4 - 1 \times 10^7$	各种平均	绝对法
超速离心沉降平衡法	$1 \times 10^4 - 1 \times 10^6$	重均, 数均	绝对法
黏度法	$1 \times 10^4 - 1 \times 10^7$	黏 均	相对法
凝胶渗透色谱法	$1 \times 10^3 - 1 \times 10^7$	各种平均	相对法

**3. 利用稀溶液的依数性测定高聚物的分子量时, 对高分子溶液浓度有何要求? 数据处理为什么要用外推法?**

对于高分子稀溶液, 只有在无限稀的情况下才符合理想溶液的规律, 因而必须在多个浓度下测  $\Delta T_b$  (沸点升高值) 或  $\Delta T_f$  (冰点下降值), 然后以  $\Delta T/C$  对  $C$  作图, 外推到  $c \rightarrow 0$  时的值来计算相对分子质量。

**4. 今有分子量为  $1 \times 10^4$  和  $5 \times 10^4$  的两种高聚物, 试计算:**

**A. 在分子数相同的情况下共混时的  $\overline{M}_n$  和  $\overline{M}_w$ 。**

**B. 在重量相同的情况下共混时的  $\overline{M}_n$  和  $\overline{M}_w$ 。**

**A: 在分子数相同的情况下共混时**

$$\overline{M}_n = \frac{N(1 \times 10^4 + 5 \times 10^4)}{2N} = 3 \times 10^4$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{N \sum_i M_i^2}{N \sum_i M_i} = \frac{(1 \times 10^4)^2 + (5 \times 10^4)^2}{(1 \times 10^4) + (5 \times 10^4)} = 4.33 \times 10^4$$

**B: 在重量相同的情况下共混时**

$$\overline{M}_n = \frac{m}{n} = \frac{2w}{\frac{w}{1 \times 10^4} + \frac{w}{5 \times 10^4}} = 1.67 \times 10^4$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{w(1 \times 10^4) + w(5 \times 10^4)}{2w} = 3 \times 10^4$$

5. 在 25℃ 的  $\Theta$  溶液中测得浓度为 7.36kg/m<sup>3</sup> 的聚氯乙烯溶液渗透压数据为 270Pa，求此试样的分子量和第二维利系数  $A_2$  ( $R=8.314J/K \cdot mol$ )，并指出所得分子量是何种统计平均值。

解：对于高分子溶液，膜渗透压、分子量及溶液浓度之间有如下关系：

$$\frac{\Pi}{C} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2 C\right)$$

因为是  $\theta$  溶液，所以  $A_2=0$

$$M = \frac{RTC}{\Pi} = \frac{8.314 \times 298.15 \times 7.36 \times 10^3}{270} = 6.75 \times 10^4 (g/mol)$$

因此，分子量为  $6.75 \times 10^4 (g/mol)$ ，是数均分子量。

6. 高分子溶液体系，第二维利系数  $A_2$  等于零的物理意义是什么？试讨论第二维利系数  $A_2$  与溶剂和实验温度的关系。

$A_2=0$  表示该溶液为  $\theta$  溶液。

$A_2$  表征了高分子与溶剂相互作用程度的大小。

对于良溶剂， $\chi_1 < \frac{1}{2}, A_2 > 0; T > \theta$

对于  $\theta$  溶剂， $\chi_1 = \frac{1}{2}, A_2 = 0; T = \theta$

对于非溶剂， $\chi_1 > \frac{1}{2}, A_2 < 0; T < \theta$

7. 黏度法测定分子量的 Mark-Houwink 方程中， $K$  和  $\alpha$  的数值是如何获得的？

1. 在一定温度时，对给定的聚合物-溶剂体系，一定的分子量范围内  $K$ 、 $\alpha$  值可从有关手册中查到。

2. 采用几个标准试样确定，标准试样的分子量由绝对方法（如 渗透压和光散射法等）确定。通常需要使用窄分布的聚合物试样，测定一组具有不同相对摩尔质量的窄分布试样的特性粘度和相对摩尔质量。以  $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$  以  $\lg[\eta]$  对  $\lg M$  作图其斜率即为  $\alpha$ ，截距为  $\lg K$ 。

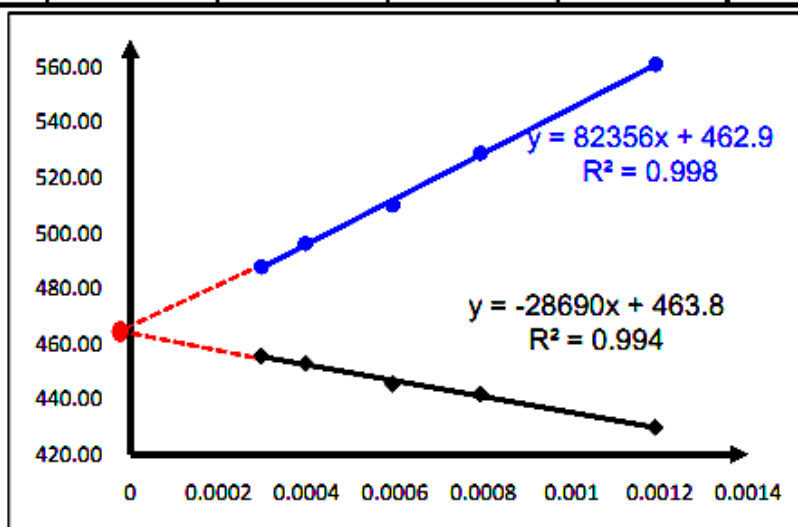
8. 今有聚甲基丙烯酸甲酯的苯溶液，初始浓度  $C_0=0.1190g/100ml$ ，在 25℃ 测出溶剂的平均流出的时间  $t_0=271.7$  秒，溶液的流出时间测定如下：

$1C'$	$\frac{2}{3}C'$	$\frac{1}{2}C'$	$\frac{1}{3}C'$	$\frac{1}{4}C'$
453.1	385.5	354.1	325.1	311.0
453.2	385.8	354.2	325.3	311.3
453.1	385.7	354.2	325.3	311.1

试求特性黏度  $[\eta]$ ，然后用下面公式计算平均分子量

$$[\eta] = 4.68 \times 10^{-5} M^{0.77}$$

浓度 (g/ml)	0.00119	0.000793	0.000595	0.000397	0.0002975
流出时间 (s)	453.1	385.5	354.1	325.1	311
	453.2	385.8	354.2	325.3	311.3
	453.1	385.7	354.2	325.3	311.1
平均时间 (s)	453.13	385.67	354.17	325.23	311.13
$\eta_r = \frac{t}{t_0}$	1.668	1.419	1.304	1.197	1.145
$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	0.668	0.419	0.304	0.197	0.145
$\frac{\ln \eta_r}{C}$	429.82	441.71	445.49	453.01	455.54
$\frac{\eta_{sp}}{C}$	561.15	528.95	510.12	496.30	487.85



利用表中数据作图，将上图两条直线推至  $C=0$  处，得出截距  $[\eta] = 465.0 \text{ mL/g}$

根据公式： $[\eta] = 4.68 \times 10^{-5} M^{0.77}$

所以： $465 = 4.68 \times 10^{-5} M^{0.77}$

因此，粘均分子量  $M_v = 1.22 \times 10^9$

9. 简述凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量分子量及其分布的原理，从 GPC 色谱图，如何按定义法计算  $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 、 $\overline{M}_\eta$ 。

当试样随淋洗溶剂进入柱子后，溶质分子即向多孔性凝胶的内部孔洞扩散。较小的分子除了能进入大的孔外，还能进入较小的孔，而较大的分子只能进入较大的孔，甚至完全不能进入孔洞而先被洗提。因而尺寸大的分子先被洗提出来，尺寸小的分子较晚被洗提出来，分子尺寸按从大到小的次序进行分离。

GPC 得到的原始曲线是洗出体积（又称保留体积） $V_e$  与仪器响应值（常用示差折光检测器，其响应值为  $\Delta n$ ）的关系。 $\Delta n$  值经归一化后得重量分数：

$$W_i = \frac{\Delta n_i}{\sum \Delta n_i}$$

$V_e$  还必须转换成相对分子质量才能成为分布曲线。根据分离机理

$$\lg M = A - BV_e$$

利用一组已知相对分子质量的标样测得  $V_e$ ，以  $\lg M$  对  $V_e$  作图得校准曲线，

由于 GPC 的级分数很多（大于 20），可以直接代入定义式计算：

$$\bar{M}_w = \sum_i W_i M_i = \frac{\sum_i H_i M_i}{\sum_i H_i}$$

$$\bar{M}_n = \left( \sum_i \frac{W_i}{M_i} \right)^{-1} = \frac{\sum_i H_i}{\sum_i \frac{H_i}{M_i}}$$

#### 10. 试比较凝胶渗透色谱法和经典的分级法，测定分子量分布的优缺点。

经典法

优点：所需仪器设备简单、便宜、技术较易掌握；能适应各种情况（如高温等）的特殊要求；能直接观察到高聚物的溶解和沉淀过程；能一次制备较大量的级分样品。

缺点：费时较长，试验手续麻烦；分级效率不高；如果操作不够细微，难免损失部分高聚物，影响分级质量。

GPC 法

优点：操作简便，测定周期短；数据可靠，重现性好；需样品量少，灵敏度高。

缺点：校正困难。

#### 11. 从高分子溶液的光散射、渗透压和黏度的测定中，分别可以获得哪些有关高分子结构的信息？

光散射法测重均分子量方法可以得到下列参数： $\bar{M}_w$ 、 $A_2$ 、 $\chi_1$ 、 $\overline{S^2}$ 、 $\overline{h^2}$

膜渗透压法测数均分子量方法可以得到下列参数： $\bar{M}_n$ 、 $A_2$ 、 $\chi_1$ 、 $\theta$

黏度法测黏均分子量方法可以得到下列参数： $\bar{M}_\eta$ 、 $[\eta]$ 、 $[\eta]M$ 、 $\alpha$ 、

#### 12. 试举出三种热力学参数，用它们对聚合物溶解性能进行判断，在什么情况下溶剂是良溶剂、一般溶剂、 $\Theta$ 溶剂、非溶剂。

溶剂	$\Delta\mu_1^E$	T	$\chi_1$	$\alpha$	$A_2$
$\theta$ 溶剂	0	$\theta$	0.5	1	0
良溶剂	<0	$>\theta$	<0.5	>1	>0
不良溶剂	>0	$<\theta$	>0.5	<1	<0

### 13. 解释名词概念

A. 特性黏度 $[\eta]$

C. 多分散性

E. 相对黏度

B. 普通校正曲线

D. 高分子溶液的渗透压

F. Zimm 作图法

14. 今有下列四种聚合物试样，欲测定其平均分子量，试分别至少提出两种测定方法，并说明所得平均分子量的统计意义。

A. 分子量为  $2 \times 10^6$  的天然橡胶

膜渗透法( $\overline{M}_n$ )，黏度法( $\overline{M}_\eta$ )

B. 分子量为  $2 \times 10^5$  的聚苯乙烯

黏度法( $\overline{M}_\eta$ )，光散射法( $\overline{M}_w$ )

C. 分子量为  $2 \times 10^4$  的聚丙烯腈

黏度法( $\overline{M}_\eta$ )，光散射法( $\overline{M}_w$ )

D. 分子量为  $2 \times 10^3$  的环氧树脂

端基分析法( $\overline{M}_n$ )，VPO 法( $\overline{M}_n$ )

15. 聚合物 A 是活性聚合物，聚合物 B 与聚合物 A 混合时可能会形成嵌段共聚物，也可能会形成两者的共混物。已知 A 的相对分子质量为 100000，B 的相对分子质量为 15000。设计一个 GPC 实验，区别：(1) 50% 嵌段而 50% 共混；(2) 100% 共混物。画出可能产生的 GPC 图。

16. 由相同单体合成的支化高分子与线型高分子具有相同的相对分子质量时，试比较在同样溶剂中支化高分子与线型高分子的特性黏度的大小，并解释原因。

具有相同相对分子质量同一聚合物溶在同一溶剂中，支化的特性黏度 $[\eta]_{\text{支}} < [\eta]_{\text{线}}$ 。因为支化的

大分子链无规线团紧密，均方回转半径 $\overline{h}_{\text{支}}^2$ 小，而线型的松散些， $\overline{h}_{\text{线}}^2$ 大，根据 Flory 的特性黏度理论，有

$$[\eta] = \phi \frac{(\overline{h}^2)^{\frac{3}{2}}}{\overline{M}_0}$$

式中， $\phi$  为普适常数。由于支化与线型聚合物组成相同， $\overline{M}$  相同， $\overline{h}_{\text{线}}^2 > \overline{h}_{\text{支}}^2$ ，所以 $[\eta]_{\text{线}} > [\eta]_{\text{支}}$ 。

## 第四章 非晶态高聚物

### 【习题解答】

1. 高聚物的分子运动与低分子物质的分子运动相比，有何特点？

- ①运动单元的多重性（运动单元尺度不同→力学状态不同）
- ②时间依赖性（松弛时间）
- ③温度依赖性

分子运动对于时间和温度的依赖性，可以用 Arrhenius 方程（分子尺度）和 WLF 方程（链段尺度）描述。

2. 如何理解玻璃化转变不是热力学的相转变，而是松弛过程。

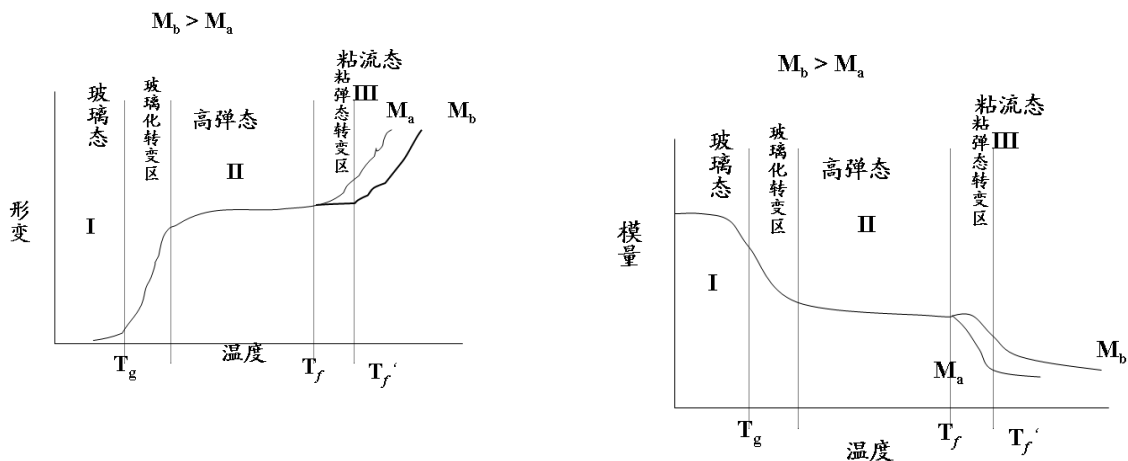
高聚物的玻璃化转变温度强烈地依赖于加热速度和测量方法。快冷比慢冷测得的  $T_g$  高。

3. 为什么说橡胶态（高弹态）是高聚物独有的力学状态？是否所有的高聚物都具有橡胶态？

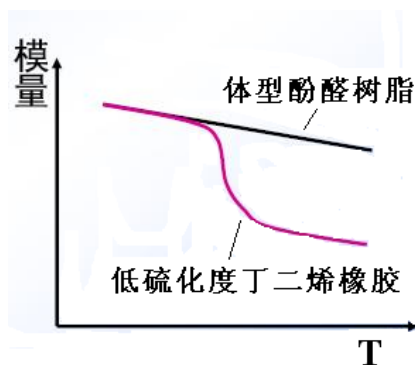
高弹态是基于链段运动的力学状态。高度结晶的高聚物无高弹态。

4. 按要求绘制示意图

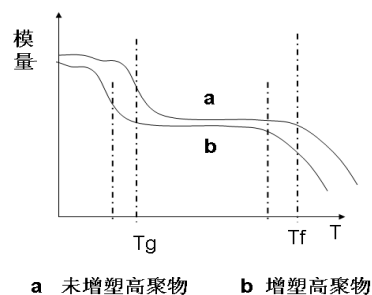
(1) 两个不同分子量的线型非晶高聚物的形变—温度曲线和模量—温度曲线（试样  $M_A > M_B$ ）



(2) 体型酚醛树脂和低硫化度丁二烯橡胶的模量—温度曲线

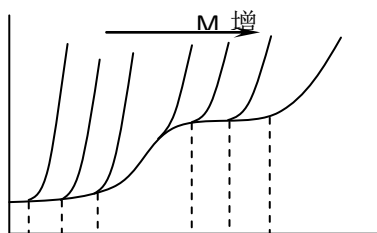


(3) 增塑和未增塑高聚物的模量—温度曲线

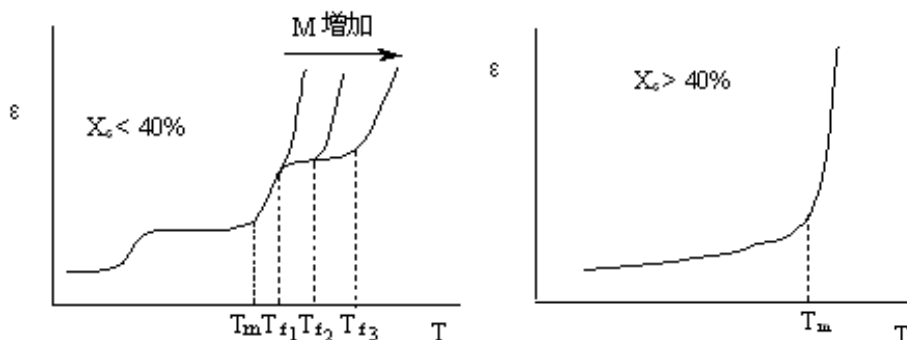


5. 试画出下列各种类型聚合物的温度--形变曲线:

(1) 相对分子质量逐渐增加的非晶高聚物;

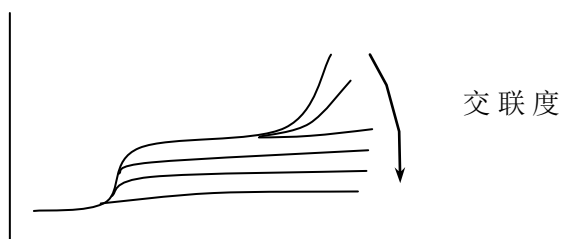


(2) 结晶度小于 40% 的结晶高聚物 (分子量依次增大);



结晶度高于 40%，晶区互相连接，形成贯穿整个材料的连续相。在  $T_g$  以上不发生软化

(3) 交联度从小到大的交联高聚物。



6. 试说明玻璃化温度 ( $T_g$ )、黏流温度 ( $T_f$ ) 的物理意义, 以及它们与分子结构的关系。

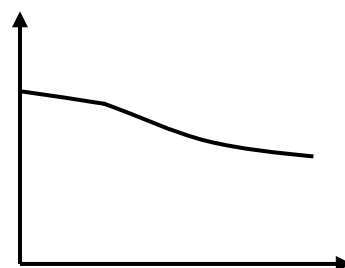
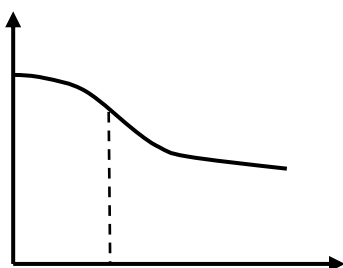
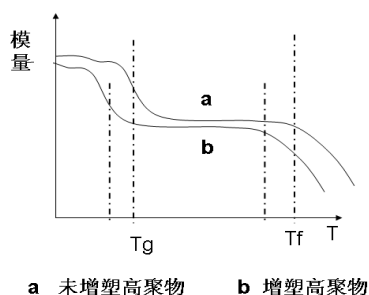
$T_g$ : 链段开始运动的温度     $T_f$ : 分子整链通过链段的协同运动发生位移的温度

7. 在聚苯乙烯加工中分别加入芳香烃油、丁苯橡胶和玻璃纤维, 试着画出分别加入这三种物质的聚苯乙烯的模量—温度曲线, 并指出曲线中可能的力学状态和转变温度。

芳香烃油的聚苯乙烯:

橡胶改性的聚苯乙烯:

玻纤增强的聚苯乙烯:



8. 试从非晶态高聚物自由体积与黏度的关系推导 **WLF** 方程，并说明此方程在实际应用中有什么意义及使用的温度范围。

$$\text{Doolittle 方程 } \eta = A \exp\left(B \frac{V_0}{V_f}\right)$$

$$\ln \eta = \ln A + B \frac{V_0}{V_f} = \ln A + B \frac{V - V_f}{V_f} = \ln A + B\left(\frac{1}{f} - 1\right)$$

$$f = f_g + a_f(T - T_g)$$

$$T > T_g : \ln \eta(T) = \ln A + B\left[\frac{1}{f_g + a_f(T - T_g)} - 1\right]$$

$$T = T_g : \ln \eta(T_g) = \ln A + B\left(\frac{1}{f_g} - 1\right)$$

$$\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = B\left[\frac{1}{f_g + a_f(T - T_g)} - 1\right]$$

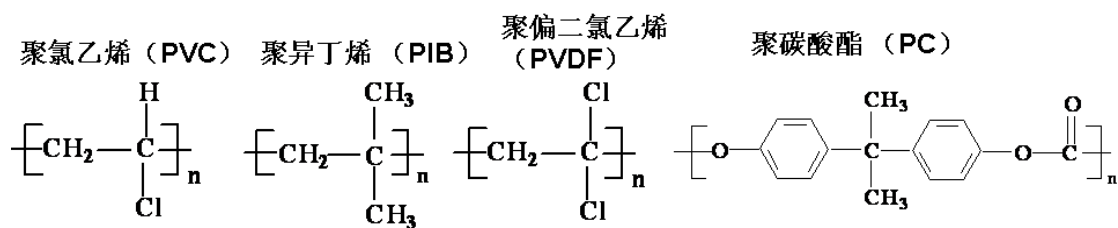
$$= B \frac{f_g - f_g - a_f(T - T_g)}{f_g[f_g + a_f(T - T_g)]} = B - \frac{T - T_g}{f_g \left(\frac{f_g}{a_f} + T - T_g\right)}$$

$$= -\frac{B}{f_g} \cdot \frac{T - T_g}{\frac{f_g}{a_f} + T - T_g}$$

$$\lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{B}{2.303 f_g} \cdot \frac{T - T_g}{\frac{f_g}{a_f} + T - T_g}$$

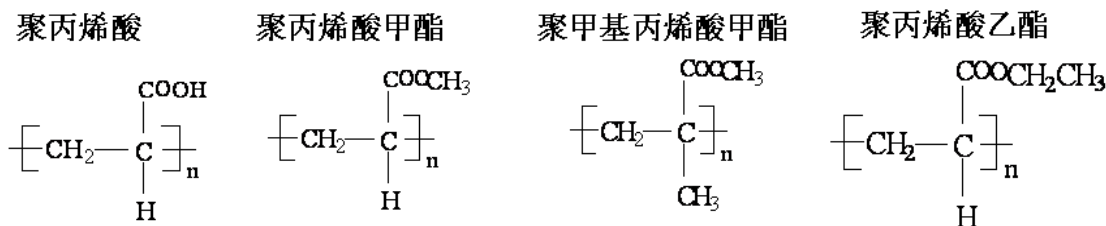
9. 写出下列高聚物的结构单元，并比较其玻璃化温度的大小；

A. 聚氯乙烯 聚异丁烯 聚偏二氯乙烯 聚碳酸酯



PC > PVC > PVDF > PIB

B. 聚丙烯酸 聚丙烯酸甲酯 聚甲基丙烯酸甲酯 聚丙烯酸乙酯



聚丙烯酸 > 聚甲基丙烯酸甲酯 > 聚丙烯酸甲酯 > 聚丙烯酸乙酯

10. 天然橡胶的松弛活化能近似为  $1.05\text{KJ/mol}$  (结构单元), 试估计一块天然橡胶由  $27^\circ\text{C}$  升温到  $127^\circ\text{C}$  时, 其松弛时间缩短了几倍?

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$

$$\therefore \frac{\tau(300)}{\tau(400)} = 1.11 \quad \frac{\tau(300) - \tau(400)}{\tau(300)} = 0.1$$

松

弛时间缩短了 0.1 倍。

11. 已知增塑聚氯乙烯的玻璃化温度为  $338\text{K}$ , 黏流温度  $T_f$  为  $418\text{K}$ , 流动活化能  $\Delta E_f = 8.31\text{KJ/mol}$ ,  $433\text{K}$  时的黏度为  $5\text{Pa}\cdot\text{S}$ , 求此增塑聚氯乙烯在  $338\text{K}$  和  $473\text{K}$  时的黏度各为多少?

根据 WLF 方程

$$\lg \frac{\eta(433\text{K})}{\eta(T_g)} = \frac{-17.44(433 - T_g)}{51.6 + (433 - T_g)} = \frac{-17.44(433 - 338)}{51.6 + (433 - 338)} = -11.3015$$

$$\lg \eta(T_g) = \lg \eta(433\text{K}) + 11.3015 = \lg 5 + 11.3015 = 12.0005$$

所以此聚氯乙烯在  $338\text{K}$  ( $T_g$ ) 时的黏度为:  $\eta(T_g) = 10^{12} \text{Pa}\cdot\text{s}$

因为  $473\text{K}$  高于  $338 + 100\text{K}$  ( $T_g + 100$ )

所以要求  $473\text{K}$  温度下聚氯乙烯的黏度, 要使用阿累尼乌斯公式  $\eta = A \exp\left(\frac{\Delta E_\eta}{RT}\right)$

$$\frac{\eta(473\text{K})}{\eta(433\text{K})} = \exp\left(\frac{\Delta E_\eta}{R \times 473} - \frac{\Delta E_\eta}{R \times 433}\right) = e^{-0.1953} = 0.8226$$

所以此聚氯乙烯在  $473\text{K}$  时的黏度为:

$$\eta(473) = 0.8226\eta(433) = 0.8226 \times 5 = 4.11\text{Pa}\cdot\text{s}$$

12. 橡胶受外力拉伸在等温下产生可逆形变时, 试由热力学第一定律出发推导: 外力的一部分用于内能的改变, 一部分用于构象熵的改变。从什么实验结果说明, 橡胶的高弹性主要属于熵弹性?

把热力学第一定律和第二定律用于高弹形变, 则橡胶形变后的张应力可以看成是由熵的变化和内能的变化两部分组成的。

$$f = \left(\frac{\partial u}{\partial l}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial s}{\partial l}\right)_{T,V} = f_u + f_s$$

由于熵不能直接测定, 上式变换成

$$f = \left(\frac{\partial u}{\partial l}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,V}$$

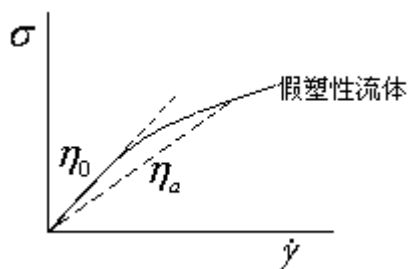
验证实验时, 将橡胶试样等温拉伸到一定长度, 在定长的情况下测定不同温度下的张力  $f$ , 以

$f$  对  $T$  作图, 得到一条直线, 直线的截距为  $f_u$ 。结果发现  $f_u \approx 0$ , 即橡胶拉伸时内能几乎不变,

而主要是熵的变化。这种只有熵才有贡献的弹性称为熵弹性。

$$f = -T\left(\frac{\partial s}{\partial l}\right)_{T,V}$$

13. 何谓牛顿黏度和表观黏度？为什么高聚物熔体的真实黏度往往大于其表观黏度？



由于高聚物的流动过程中同时含有不可逆的粘性流动和可逆的高弹形变两部分，使总形变增大，而牛顿粘度应该是对不可逆部分而言的，所以高聚物的表观粘度值比牛顿粘度来得小

14. 为什么高聚物流动时伴有高弹形变，这种形变对成型加工有何影响？

高分子的流动并不是高分子链之间简单滑移的结果，而是各个链段协同运动的总结果。在外力作用下，高分子链(链段)不可避免地要外力作用的方向有所伸展(取向)，当外力撤除后，高分子链又会卷曲(解取向)，因而整个形变要回复一部分，表现出高弹形变的特性。

爬杆效应、挤出胀大、熔体破碎。

在加工时，聚合物熔体的截面尺寸往往比口模尺寸来得大。

15. 为什么高聚物熔体的黏流活化能与分子量无关，而黏流温度与分子量有关？

高分子的流动不是简单的整个分子的迁移，而是通过链段的相继跃迁来实现的。形象地说，这种链段类似于蚯蚓的蠕动。这种链段模型并不需要在聚合物熔体中产生整个分子链那样大小的孔穴，而只要如链段大小的孔穴就可以了。所以粘流活化能与分子量无关。

分子量越大，分子运动时受到的内摩擦阻力越大；

分子量越大，分子间的缠结越厉害，各个链段难以向同一方向运动，因此，粘流温度越高。

16. 试解释下列实验事实：

A. 塑料制品在厚薄交界处易形变与开裂；

要设计一个制品，应尽量使各部分的厚薄相差不要过分悬殊，因为薄的部分冷却得快，其中链段运动很快就被冻结了，高弹形变回复得较少，各个高分子链之间的相对位置来不及作充分的调整。而制品中厚的部分冷却得较慢，其中链段运动冻结得较慢，高弹形变恢复得就多，高分子链之间的相对位置也调整得比较充分。所以制件厚薄两部分的内在结构很不一致，在他们的交界处存在着很大的内应力。其结果不是制件变形，就是引起开裂。

B. 高聚物挤出成型和熔体纺丝时，产生出口膨胀效应？

外力消失后，聚合物熔体的高弹形变回复

C. 高聚物中残余单体含量高、有溶剂或加入增塑剂低分子物时，导致玻璃化温度降低。

低分子化合物比高分子聚合物具有更多的自由体积。由于自由体积的加和性，增速体系必然比纯高聚物含有更多的自由体积。因玻璃化转变时的自由体积一定，达到该体积的温度必然要求降低。

**D.** 高聚物的玻璃化温度开始随分子量的增大而升高，但当分子量达到一定值时，则玻璃化温度不再依赖于分子量而趋于定值。

端链比分子整链含有更多的自由体积，分子量不大时，端链仍占有较大的比例，其超额自由体积对玻璃化转变的影响不可忽视。但当分子量达到一定值时，端链占有的份额已经小到可以忽略不计。所以它所带来的超额自由体积不足以对玻璃化转变产生明显影响，所以玻璃化温度不再依赖分子量和趋于定值。

**E.** 在恒温下拉伸高聚物试样，形变值达 10%，外力除去后形变不能恢复，爰用加热的办法形变则恢复。

升高温度，分子链段运动解冻，分子链回缩，高弹形变回复。

**17.** 为什么聚丙烯腈（腈纶）只能用溶液纺丝，不能用熔体纺丝，而聚对苯二甲酸乙二醇酯（涤纶）可采用熔融纺丝？

由于聚丙烯腈的熔点很高（ $T_m=318^\circ\text{C}$ ），分解温度（ $T_d=220^\circ\text{C}$ ）低于熔点，所以不能用熔融纺丝，而只能在适当的溶剂（如 DMF）中形成溶液后用湿法纺丝。

由于聚对苯二甲酸乙二醇酯的熔点为  $260\sim 270^\circ\text{C}$ ，低于分解温度（ $\sim 350^\circ\text{C}$ ），可用熔融纺丝。

**18.** 在聚碳酸酯和聚甲醛的成型加工中，为了降低熔体的黏度，增加流动性，分别采用提高温度或增大切应力（切变速率）的办法，试问各对哪一种办法有效，为什么？

POM 分子链较柔，熔体中分子链易在剪切力的作用下发生取向，对剪切力的作用敏感，可以采用增大切应力的方法增加流动性。

PC 分子链呈刚性，粘流活化能较大，故其粘度对温度敏感，所以可以提高温度以降低粘度。

**19.** 已知聚乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的流动活化能  $\Delta E_\eta$  分别为  $48.1\text{KJ/mol}$  和  $192\text{KJ/mol}$ ，PE 在  $473\text{K}$  时的黏度为  $91\text{ Pa}\cdot\text{S}$ ，聚甲基丙烯酸甲酯在  $513\text{K}$  时的黏度为  $200\text{Pa}\cdot\text{S}$ 。

**A.** 分别计算聚乙烯在  $210^\circ\text{C}$  和  $190^\circ\text{C}$  时以及聚甲基丙烯酸甲酯在  $250^\circ\text{C}$  和  $230^\circ\text{C}$  时的黏度；

**B.** 讨论链结构对黏度的影响；

**C.** 说明温度对不同结构高聚物黏度的影响。

A 由文献查得： $T_{g(PE)}=193\text{K}$ ， $T_{g(MMA)}=378\text{K}$ ，现求的黏度均在  $T_g+373\text{K}$  以上，故用 Arrhenius 公式：

$$\eta = Ae^{\Delta E_\eta/RT} \quad \text{或} \quad 2.303\log \frac{\eta_{T_1}}{\eta_{T_2}} = \frac{\Delta E_\eta}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\text{PE:} \quad 2.303\log \frac{\eta_{(483)}}{91} = \frac{41.8 \times 10^3}{8.31} \left( \frac{1}{483} - \frac{1}{473} \right)$$

$$\therefore \eta_{(483)} = 71\text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$2.303\log \frac{\eta_{(463)}}{91} = \frac{41.8 \times 10^3}{8.31} \left( \frac{1}{523} - \frac{1}{513} \right)$$

$$\therefore \eta_{(463)} = 114\text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$\text{PMMA: } 2.303 \log \frac{\eta_{(523)}}{200} = \frac{192.3 \times 10^3}{8.31} \left( \frac{1}{523} - \frac{1}{513} \right)$$

$$\therefore \eta_{(523)} = 84 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

$$2.303 \log \frac{\eta_{(503)}}{200} = \frac{192.3 \times 10^3}{8.31} \left( \frac{1}{503} - \frac{1}{513} \right)$$

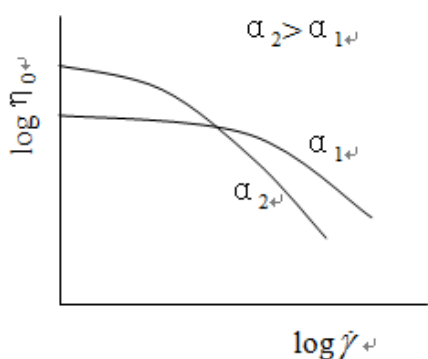
$$\therefore \eta_{(503)} = 490 \text{ Pa}\cdot\text{s}$$

B. 刚性链(PMMA)比柔性链(PE)的黏度大;

C. 刚性链的黏度比柔性链的黏度, 受温度的影响大。

20. 某聚合物试样在  $0^\circ\text{C}$  时粘度为  $1 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , 如果其粘度-温度关系服从

21. 试绘出分子量分布宽度不同的同一种聚合物的流动曲线, 并做简单解释。



分子量分布宽的聚合物, 高分子量部分对粘度的贡献大于低分子量部分, 故宽分布试样的零切粘度高。因聚合物高分子量部分的粘度对剪切速率更加敏感, 故在较低剪切速率下, 可发生粘度的明显下降。

22. 如何决定高聚物的成型加工温度? 选择不同的加工温度对产品性能有何影响?

$$T_f < T < T_d$$

温度过高, 流动性太大, 制品收缩率高。

23. 解释下列名词概念

A. 松弛时间

B. 次级松弛

C. 物理老化

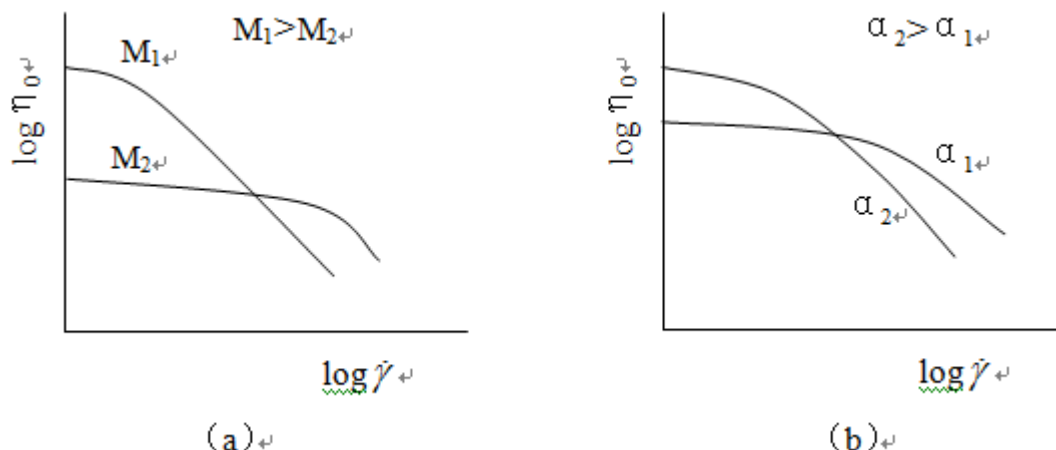
D. 主转变

E. 法向应力效应

F. 拉伸黏度

24. 试分析分子量及其分子量分布对熔体切黏度的影响。

(a) 表明, 相对分子质量越大, 分子缠结也越多, 流动越困难, 受切变速率的影响也就越大, 流动的非 Newton 性的  $\dot{\gamma}$  区域也越宽。(b) 表明, 在相对分子质量相同情况下, 相对分子质量分布宽的, 出现 Newton 性流动的切变速率值比相对分子质量分别窄的要低得多, 而相对分子质量分布窄的, 在达到一定切变速率之后, 黏度受切变速率的影响变慢。



**25. 试述玻璃化转变的 Flory-Fox 自由体积理论、动力学理论和热力学理论如何从不同角度解释玻璃化转变现象。**

(1) Gibbs-Dimarzio 为代表的热力学理论（简称 G-D 理论）

其结论是： $T_g$  不是热力学二级转变温度，但的确存在一个二级转变温度  $T_2$ ，在这个温度下聚合物的构象熵等于零，可以预计  $T_2$  比  $T_g$  低  $50^\circ\text{C}$  左右。

由于  $T_g$  是力学状态的转变点，不是热力学相变温度，因而不同测定方法或同一方法不同条件得到的  $T_g$  数值有相当的差别，必须注意。

(2) Fox-Flory 为代表的自由体积理论

聚合物链堆砌是松散的，存在一部分空隙，称为自由体积（free volume）。 $T_g$  以上时自由体积较大，链段能够通过向自由体积转动或位移而改变构象。当温度降至临界温度  $T_g$  时，自由体积达到最低值，并被冻结，再降温也保持恒定值。实验发现所有聚合物在  $T_g$  以下时自由体积分数  $f_g$  都接近于 2.5%，这就是所谓“等自由体积”。聚合物的自由体积分数  $f$  的表达式为：

$$f = f_g + (T - T_g)(\alpha_l - \alpha_g)$$

式中： $\alpha_l$  和  $\alpha_g$  分别是玻璃化转变前（玻璃态）和后（橡胶态）聚合物的自由体积膨胀系数。

对于许多聚合物， $\alpha_l - \alpha_g = \alpha_f = 4.8 \times 10^{-4} \text{deg}^{-1}$

自由体积理论更多用于解释现象。

(3) Aklonis-Kovacs 为代表的动力学理论

玻璃化转变具有明确的动力学性质， $T_g$  与实验的时间尺度（如升温速度、测定频率等）有关。

动力学理论提出了有序参数并据此建立了体积与松弛时间的联系。

**26. 普弹形变和高弹形变有何本质的区别？为什么普弹模量虽温度升高而下降，而高弹模量**

随温度升高而增加？

普弹形变和高弹形变的本质区别在于聚合物对外力作用的响应尺度不同。

$$G = N_1 kT$$

**27. 在聚合物加工成型中，挤出机柱塞负荷和温度两因素对熔体粘度的影响如何？为控制分子链刚柔程度不同的聚合物熔体的流动性，应怎样考虑上述因素？为什么？**

升温 and 加大剪切力（或速率）均能使黏度降低而提高加工性能，但对于柔性链和刚性链影响不一样（图 1 和图 2），对于刚性链宜采用提高温度的方法，而对柔性链宜采用加大剪切力（或速率）的方法。

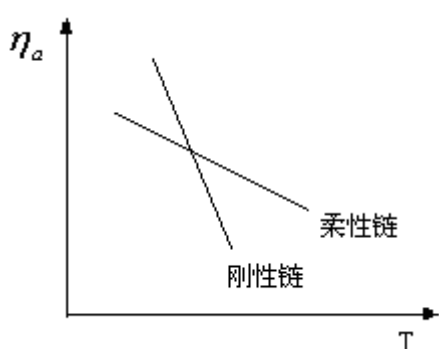


图 1 温度对熔融黏度的影响

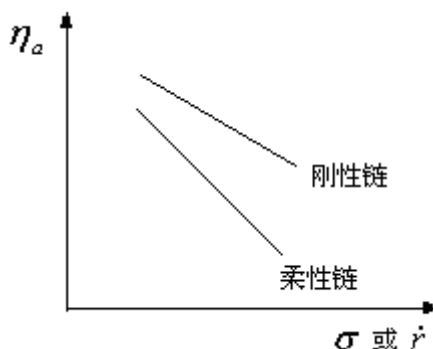
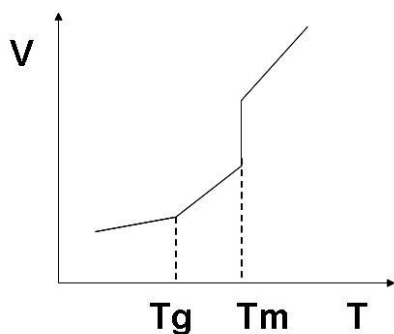


图 2 剪切力（或速率）对熔融黏度的影响

## 第五章 晶态高聚物

### 【习题解答】

1. 试绘出高聚物熔体冷却至很低温度时的比容—温度曲线，标出结晶和非晶过程的特征温度熔点  $T_m$  及玻璃化温度  $T_g$ ，说明高聚物的结晶过程和玻璃化转变过程有何本质的区别。



高聚物的结晶过程的本质是热力学相变过程，而高聚物的玻璃化转变过程的本质上是松弛过程。

2. 为什么高聚物的结晶速率会在某一温度下出现极大值？举例说明如何控制结晶速度。

原因是成核过程和晶粒生长过程对温度的依赖性不同。成核速率控制结晶场所的多寡，而

扩散速率控制链段在晶核上的生长。首先毋庸置疑的是，结晶一定发生在熔点与玻璃化温度之间。高于熔点的温度显然是不能结晶的，而低于玻璃化温度时，链段不能运动，自然也不会发生结晶。在这两个温度之间，温度越高，扩散速率越高，但成核速率越低；温度越低，成核速率越高，但扩散速率越低。作为两种因素平衡的结果，会出现一个最大结晶速率温度。控制结晶速度可以调节温度，也可以使用成核剂。

### 3. 试述高分子结晶和低分子结晶的异同点，并解释原因；说明在成型加工过程中可以利用那些外场条件来提高高分子材料的结晶度？

高分子中的晶体像金属、陶瓷及低分子有机物一样，在三维方向上具有长程有序排列，因此，高分子的结晶行为在许多方面与它们具有相似性。但由于高分子是长链结构，要使高分子链的空间结构均以高度的规整性排入晶格，这比低分子要困难得多，这使得高分子结晶呈现出不完全性和不完善性、熔融升温 and 结晶速度慢的特点。

#### 1. 相似性

1). 晶粒尺寸受过冷度影响。结晶高分子从熔点 ( $T_m$ ) 以上冷却到熔点和玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 之间的任何一个温度下都能结晶。结晶需要过冷度，并随着过冷度的增加，形核率增加。高分子从熔体 (液) 冷却结晶时，通常形成球晶。

2). 高分子的结晶过程包括形核与长大两个过程。形核又分为均匀 (均相) 形核和非均匀 (异相) 形核两类。均匀形核是由熔体中的高分子链段靠热运动形成有序排列的链束为晶核；而非均匀形核则以外来的杂质，未完全熔化的残余结晶高分子，分散的小颗粒或容器的型壁为中心，吸附熔体中的高分子链作有序排列而形成晶核。

3). 非均匀形核所需的过冷度较均匀形核小。

4). 高分子的等温结晶转变量也可用阿弗拉密方程来描述。高分子熔体冷却结晶时，体积不断收缩，通常可用膨胀仪测定高分子结晶过程中的体积收缩量。如果用  $V_n$ ,  $V_t$  和  $V_\infty$  分别表示高分子在起始时刻、 $t$  时刻和结晶终止时刻未结晶的质量体积，那么阿伏拉密方程为

$$\varphi_u = \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = e^{-kt^n}$$

式中， $u$  为未结晶的体积分数； $k$  为结晶速率常数； $n$  为阿弗拉密指数

#### 2. 差异性

高分子结晶具有不完全性。最易结晶的聚乙烯，其最高结晶度为 95%，而一般高分子大多只有 50% 左右。高分子结晶的不完全性及其结晶能力的大小起因于大分子链结构特征。影响高分子结晶能力的结构因素有：

(1) 链的对称性。高分子链的结构对称性越高，越容易结晶。例如，聚乙烯和聚四氟乙烯的分子，主链上全部是碳原子，碳原子上都是氢原子或氟原子，对称性高，故最容易结晶。

(2) 链的规整性。对于主链型完全是无规的，不具有对称中心的高分子，一般都失去结晶能力。例如，自由基聚合的聚苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯等就是完全不能结晶的非晶高分子。

(3) 共聚效应。两种或两种以上不同单体分子形成的高分子称为共聚物。无规共聚通常会破坏链的对称性和规整性，从而使结晶能力降低甚至丧失殆尽。但是，如果两种共聚单元的均聚物（均聚物由一种单体生成的高分子）有相同类型的结晶结构，那么共聚物也能结晶。

(4) 链的柔顺性。链的柔顺性是结晶时链段向结晶表面扩散和排列所必须的，因此，使链柔顺性降低的结构因素，均会影响高分子的结晶能力。例如，聚乙烯的主链柔顺性很好，如果含苯环后使聚对苯二甲酸乙二醇酯链的柔顺性降低，结晶能力显著减弱。

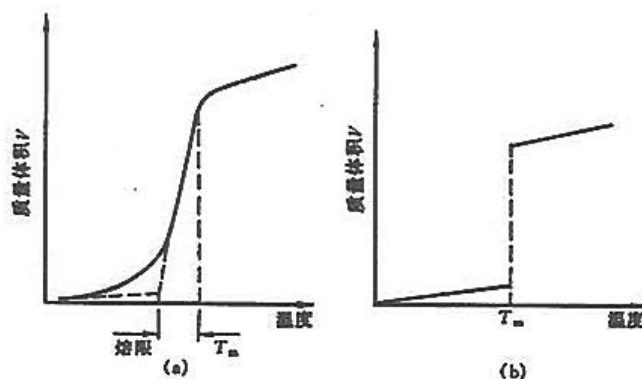


图 6.28 结晶高聚物熔融过程质量体积(V)–温度(T)曲线(a)与低分子(b)的

结晶高分子与低分子另一个差异是熔融过程中通常出现升温现象（边熔融边升温）。图 6.28(a), (b)分别示出了结晶高分子和低分子熔融过程质量体积-温度曲线。由图可知，结晶高分子的熔融过程与低分子没有本质上的差异，热力学函数（如质量体积、比热容等）发生突变，只是程度上有差异，这一过程不像低分子那样发生在 0.2℃ 的狭窄的温度范围，而存在一个较宽的熔融温度范围，这个温度范围称为熔限。在这个温度范围内，发生熔融升温的现象，这不像低分子那样几乎在液、固两相热力学平衡的恒温下结晶。

提高结晶度可以采取在较高温度下进行退火处理。

4. 自由基聚合反应得到聚醋酸乙烯酯为非晶态聚合物，而经水解后却得到了结晶的聚乙烯醇，为什么？

自由基聚合反应得到的是无规聚醋酸乙烯酯，其主链含有不对称中心，使得高分子链的对称性和规整性都被破坏，完全不能结晶。但由它水解得到的聚乙烯醇却能结晶，是由于羟基的体积不太大，而又具有较大极性的缘故。

5. 试分析  $\text{-(CF}_2\text{-CFCl)}_n$  是否为结晶高聚物，如果欲获得  $\text{-(CF}_2\text{-CFCl)}_n$  的透明薄板制品，在成型加工中要注意控制什么条件？

$\text{-(CF}_2\text{-CFCl)}_n$  结晶聚合物，因为 Cl 原子和 F 原子的体积相差不太大，不妨碍分子链作规整堆积。欲得透明薄板制品，可以设法减小其晶区尺寸，成型过程中要使制品快速冷却以降低结晶度或者加入成核剂使晶粒更细小，才能得到透明薄板。

6. 结晶和取向有何区别？

结晶过程是一个热力学相转变过程，得到的三维有序结构在热力学上是稳定的，而经外场作用

迫使高分子链一维或二维有序排列的取向在热力学上是不稳定的非平衡态，是非稳态，一旦除去外场，高分子链就会自发解取向。

7. 为了获得高结晶度的聚甲醛试样，在适当的温度下对试样进行退火处理，试从其熔点  $T_m$  和玻璃化温度  $T_g$  值，估计其最佳结晶温度。

$$T_{c,\max} = 0.63T_m + 0.37T_g - 18.5 \quad (\text{单位: K})$$

$$\text{最大结晶速率温度 } T_{c,m} = 0.63 \times 453 + 0.37 \times 190 - 18.5 = 337.2 \text{ K}$$

8. 示意画出结晶性聚合物的结晶速率—温度曲线，在图中示意标出  $T_g$  和  $T_m$  的位置，并对该曲线简要解释，并提出获得小晶粒结构的方法。

I 区：熔点以下  $10 \sim 30^\circ\text{C}$  范围内，是熔体由高温冷却时的过冷温度区，成核速度极小，结晶速度实际上等于零；

II 区：从 I 区下限开始，向下  $30 \sim 60^\circ\text{C}$  范围内，随着温度降低，结晶速度迅速增大，温度变化即使只有几度，结晶速度可以相差很大，不易控制。在这个区域中，成核过程控制结晶速度。

III 区：最大结晶速度出现在这个区域。是熔体结晶生成的主要区域。

IV 区：结晶速度随着温度降低迅速降低。结晶速度主要由晶粒生长过程控制。

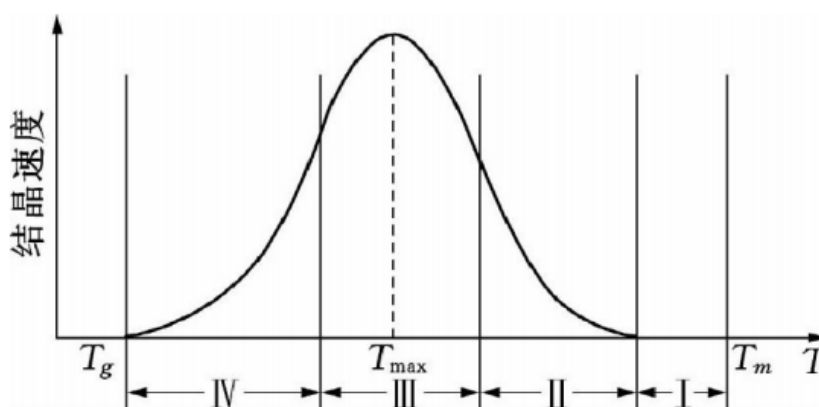


图 6-39 结晶速度温度曲线分区示意图

获得小晶粒可以在较低温度下快速结晶（淬火）也可以加入成核剂。

9. 让聚乙烯在下列条件下缓慢结晶，各可能生成什么样的晶体？

- (1) 从极稀溶液中缓慢结晶；
- (2) 从熔体中结晶；
- (3) 极高压力下固体挤出；
- (4) 在溶液中强烈搅拌下结晶。

(1) 从极稀溶液中缓慢结晶得到的是单晶体。1957 年 Keller 在极稀溶液中，于  $T_m$  附近，缓慢

地冷却或滴加沉淀剂使聚乙烯结晶，得到了菱形的聚乙烯折叠链的单晶。

(2) 从熔体中结晶，得到的是多晶的球晶，球晶的基本单元仍是折叠链晶片。

- (3) 在极高压力下得到的是伸直链的晶体。如聚乙烯在 226℃、4800 大气压下，结晶 8h，得到完全伸直链的晶体。其熔点由原来的 137℃ 提高到 140.1℃。
- (4) 溶液中强烈搅拌结晶，得到的是串晶。因为搅拌相当于切应力的作用，使结晶与取向同时进行。串晶由两部分组成，中间为伸直链的脊纤维，周围为折叠链的片晶形成的附晶。由于结晶是在分子链的主线上成核，在垂直方向上长大，因而得到的是串晶。

###### 10. 晶态高聚物为什么出现熔限，它与结晶温度 $T_c$ 有何关系？

晶态高聚物出现熔限即边熔融边升温的现象，是由于高聚物中含有完善程度不同的晶体，结晶是随着温度降低，熔体的粘度迅速增加，分子链的活动性减小，来不及作充分的位置调整，使得结晶停留在不同的阶段上，比较不完善的晶体将在较低温度下熔融，而比较完善的晶体则需要较高的温度下才能熔融，因而在正常的升温速度下便出现熔限。

在较低温度下结晶时，分子链的活动能力较差，形成的晶体较不完善，完善程度的差别也较大，所以结晶温度越低，熔点越低，熔限越宽。

###### 11. 试从分子结构解释，为什么玻璃化温度高的结晶高聚物其熔点也高？

玻璃化温度高，说明该高聚物的分子链活动性较差：分子链较刚性，因而熔融前后分子熵变较小，即熔融熵较小；所以熔点也高。

###### 12. 比较下列高聚物熔点之高低：

- A. 聚乙烯、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯
- B. 聚己二酸乙二酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯
- C. 尼龙-1010、尼龙-610
- D. 尼龙-6、尼龙-7

熔点从高到低排序为

- A 组：聚氧化丙烯（聚甲醛）> 聚乙烯 > 聚氧化乙烯
- B 组：聚对苯二甲酸乙二酯 > 聚对苯二甲酸丁二酯 > 聚己二酸乙二酯
- C 组：尼龙-610 > 尼龙-1010
- D 组：尼龙-7 > 尼龙-6

###### 13. 已知聚乙烯的结晶数据 $\rho_c = 1.00 \text{ g/cm}^3$ ， $\rho_a = 0.78 \text{ g/cm}^3$ ，今有一聚乙烯试样的 $x_c^m$ 为 60%，试计算该试样的密度。

$$X_c^w = \frac{\rho_c \cdot \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}}{\rho}$$

$$X_c^w = \frac{1 \cdot \frac{\rho - 0.78}{1.00 - 0.78}}{\rho} = 0.6$$

$$0.132\rho = \rho - 0.78$$

$$\rho = 0.90 \text{ g/cm}^3$$

###### 14. 在注射成型聚碳酸酯时，若模具温度较低，则制品很快冷却到 100℃ 以下，试分析所得制品能否结晶，为什么？

所得制品通常为非晶态，因为从分子结构上考虑，聚碳酸酯分子结构对称规整，具有结晶

能力，但是由于分子中含有较大的苯环结构及较大的侧基，分子运动能力较差，结晶条件非常苛刻，所以制品快速冷却的情况下，常得到非晶态结构（不能光从冷却到  $100^{\circ}\text{C}$  低于其玻璃化温度，而不利结晶，同时也要考虑分子运动能力对结晶条件的要求，因为对于一些容易结晶的高聚物，如 PE 等，即使是快速冷却，也常常得到结晶结构）。

**15. 高聚物的结晶形态有那些？试述高分子单晶和高分子球晶的形成条件。**

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。

单晶：只能从极稀的高聚物溶液中缓慢结晶得到。

球晶：从浓溶液或熔融体冷却时得到。

纤维状晶（串晶）：在应力下得到。

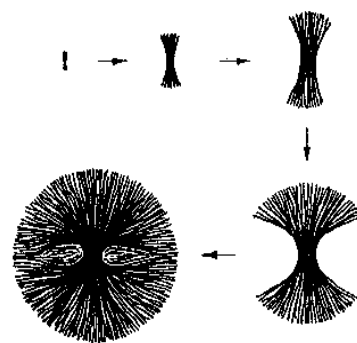
伸直链晶体：极高压力下缓慢结晶。

**16. 试从结构上说明片晶是如何堆砌成球晶的？球晶有何实验特征？判断结晶对高聚物下列性能的影响：相对密度，拉伸强度、伸长率、冲击强度、硬度、弹性、耐热性、耐化学介质性。**

球晶生长过程：成核初始它只是一个多层片晶，逐渐向外张开生长，不断分叉生长，经捆束状形式，最后才形成填满空间的球状的外形。球晶是由许多径向发射的长条扭曲晶片组成的多晶聚集体。结晶聚合物的分子链通常是垂直于球晶半径方向排列的。在晶片之间和晶片内部尚存在部分由连接链组成的非晶部分。

球晶在偏光显微镜下可以观察到黑十字消光图像。

相对密度  $\uparrow$ ，拉伸强度  $\downarrow$ 、伸长率  $\downarrow$ 、冲击强度  $\uparrow$ 、硬度  $\uparrow$ 、弹性  $\downarrow$ 、耐热性  $\uparrow$ 、耐化学介质性  $\uparrow$



**17. 试讨论影响高聚物熔点的各种因素。**

(1) 相对分子质量对  $T_m$  的影响

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} X_B \quad (\text{Vant'Hoff 方程})$$

式中：  $X_B$  为杂质的摩尔分数，  $\Delta H_u$  为重复单元熔融热。

杂质可以是增塑剂、共聚物的第二组分等，相对分子质量对  $T_m$  的影响也可以将端基视为杂质，因而有下式：

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \frac{2}{\bar{P}_n}$$

式中：  $\bar{P}_n$  为数均聚合度，2 为每分子链有两个对结晶没有贡献的端基。以  $1/T_m$  对  $1/\bar{P}_n$  作图可以求  $T_m^0$ 。

(2) 晶片厚度对  $T_m$  的影响

$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_0}{l\Delta H_u} \right)$$

式中:  $\sigma_0$  为表面能,  $l$  为晶片厚度。以  $T_m$  对  $1/l$  作图。

(3) 结晶温度对  $T_m$  的影响

结晶形成时的温度对  $T_c$  越高, 结晶熔点越高, 外推到  $T_c = T_m$  时可得到  $T_m^0$ 。

18. 解释下列名词及符号表征的物理意义:

A. Avrami 指数

B. 等同周期

C.  $H_{B6}$

D. PZ

E. 次期结晶

F. 均相成核和异相成核

19. 高聚物晶体熔点  $T_m$  低于其热力学平衡熔点  $T_m^0$  的原因是什么?

$T_m$  受到结晶形态、结晶完善性、杂质等因素的影响, 故实际聚合物的熔点远低于热力学预计的平衡熔点  $T_m^0$ 。

20. 解释为什么 PE 和聚四氟乙烯的内聚能相差不多, 而熔点相差很大。PET 和尼龙 66 的内聚能相差很大, 而熔点却基本相同。

表 2-4 几种聚合物内聚能与熔点的比较

聚合物	内聚能	$T_m(^{\circ}\text{C})$
PE	1.3	137
聚四氟乙烯	1.6	327
PET	1.9	265
尼龙 66	3.4	264

(1) PE 与 PTFE 都是非极性高分子, 分子间作用力差不多, 即  $\Delta H$  差不多。但由于氟原子电负性很强, 氟原子间的斥力很大, 分子链的内旋转很困难, 分子刚性很大, 从而  $\Delta S$  很小,  $T_m$  很高。(2) 尼龙 66 的分子间作用力 (由于氢键) 大于 PET, 所以  $\Delta H$  较大, 另一方面尼龙 66 的分子链无苯环, 内旋转较容易, 柔性大,  $\Delta S$  较大。 $\Delta H$  和  $\Delta S$  的影响相互抵消, 从而  $T_m$  差不多。

21. 什么是聚合物晶体的平衡熔点? 说明如何通过试验方法获得聚合物的平衡熔点。

在相平衡时有:

$$\Delta F = \Delta H - T_m \Delta S = 0$$

$$\text{即 } T_m = \Delta H / \Delta S$$

$T_m$  即为平衡熔点。

外推法

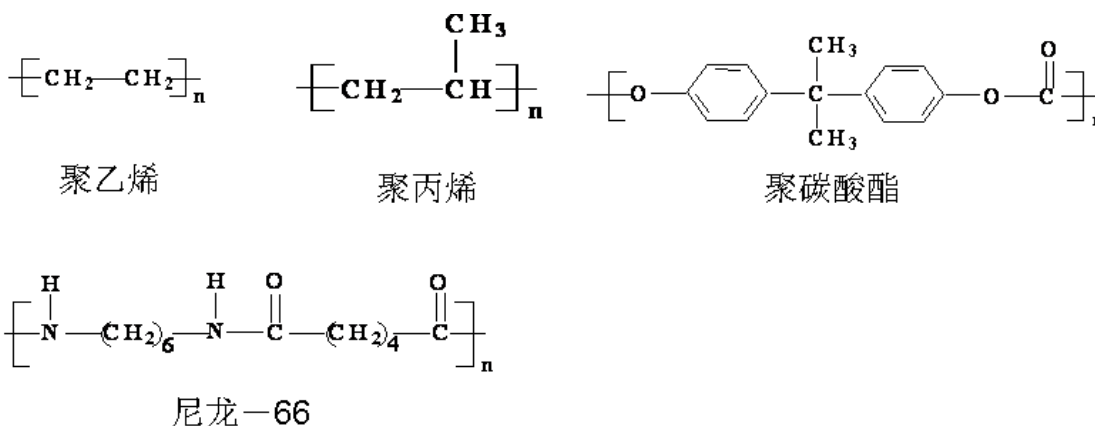
$$T_m = T_m^0 \left( 1 - \frac{2\sigma_0}{l\Delta H_u} \right)$$

式中： $\sigma_0$  为表面能， $l$  为晶片厚度。以  $T_m$  对  $1/l$  作图，外推得平衡熔点。

22. (1) 指出下列高聚物中哪些具有结晶能力：

聚甲醛；乙烯-丙烯交替共聚物；聚碳酸酯；间同立构聚苯乙烯；ABS；聚对苯二甲酸乙二醇酯；尼龙 6；已固化环氧树脂；聚乙烯；聚醚醚酮。

(2) 是否容易结晶和结晶度高的聚合物其熔点就一定是高的？以下几种高聚物哪种容易结晶？哪种熔点高？

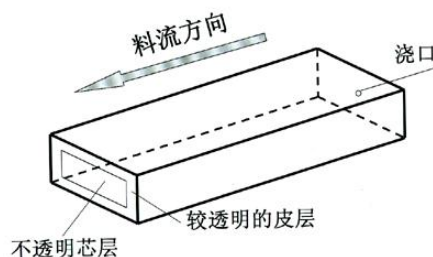


(1) 具有结晶能力的聚合物有：聚甲醛、乙烯-丙烯交替共聚物（单从结构上来说，这种物质可以结晶，但是通常很难通过链增长反应制备乙烯-丙烯交替共聚物）、间同立构聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙 6、聚乙烯。

(2) 容易结晶的聚合物其熔点并不一定高。一般来说，链的刚性增加，排列进入晶格的能力下降，结晶能力下降，但是链刚性增加，熔融熵减小，聚合物的熔点增大。所以容易结晶的聚合物熔点并不一定高。例如，下列几种高聚物中，聚乙烯很容易结晶、聚碳酸酯则不容易结晶，而聚乙烯熔点则远低于聚碳酸酯的熔点。这些高聚物中，熔点的比较（由高到低排序）

聚碳酸酯 > 尼龙 66 > 聚丙烯 > 聚乙烯。

23. 将无规立构聚苯乙烯 ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ,  $T_f = 180^\circ\text{C}$ ) 和等规立构聚丙烯 ( $T_g = -10^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 176^\circ\text{C}$ ) 分别注射成型为如下图所示的长条试样（成型中，模具温度均为  $20^\circ\text{C}$ ），试分析两种试样密度、取向度和熔点沿厚度方向的变化。



注射成型聚合物时，聚合物熔体在模腔中的冷却是不均匀的。因此会造成相应的取向、结

晶及收缩的不均匀性。

(1) 无规立构聚苯乙烯，任何成型条件下都不能结晶。因此注塑过程中，熔体进入模腔产生剪切流动，由于模壁的摩擦阻力，速度分布是中间的芯层处较大，靠近模壁处的皮层速度小，而剪切速率分布则是中间小，两边大。高分子在模腔壁上受到的剪切力大，沿作用方向取向显著，同时模腔壁上温度低（熔体迅速冷却至  $20^{\circ}\text{C}$ ，远低于 PS 的玻璃化转变温度），即该处聚合物分子被迅速冷却固化，所以密度较低，取向被保留下来；相对而言，制品芯层受力较小，同时温度较高，冷却缓慢，分子能够通过布朗运动进行规整排列，密度较高，而取向不明显。因此从芯层到皮层会出现：密度由高到低，取向程度由低到高（从芯层到皮层取向度先增加再减小，即取向度最高的点出现在皮层和芯层的中间某个位置，也是对的）（因是非晶高聚物，也就无熔点，就无熔点的变化）。

(2) 等规立构聚丙烯，结晶高聚物，注塑成型时，因此注塑过程中，熔体进入模腔后，模壁处的熔体迅速冷却，分子来不及规整的排列进入晶格，结晶完善程度低，密度低，而芯层熔体冷却速率慢，分子有充分的时间和温度条件排列进入晶格，晶体完善程度大，密度高。所以试样从芯层到皮层会出现：密度由大到小，熔点由大到小（球晶尺寸由大到小）分布。

**24. 将尼龙 6，聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）注射成型为如上图所示的长条试样（成型中，模具温度均为  $20^{\circ}\text{C}$ ），发现各试样都有一层透明度较高的表皮层。试分析为什么？**

三者都是结晶能力较弱的聚合物，将其注射如模具时，贴近模具的一侧熔体淬冷，由于无足够的时间使其链段排入晶格，结果得到的是非晶态而呈透明性。

**25. 聚合物在结晶过程中会发生体积收缩现象，为什么？下图是含硫量不同的橡皮在结晶过程中体积改变与时间的关系，从这些曲线关系能得出什么结论？试讨论之。**

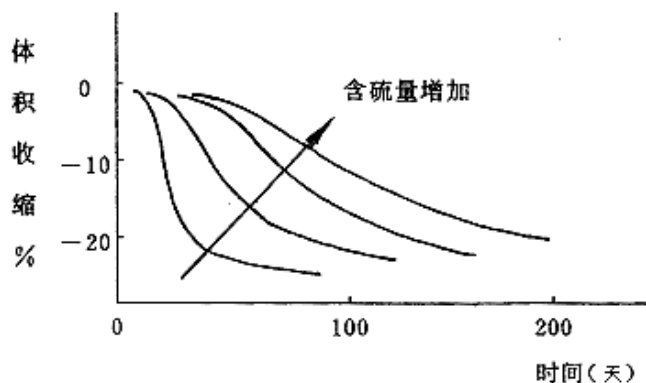


图 2—4 含硫量不同的橡皮在结晶过程中体积改变与时间的关系

结晶中分子链的规则堆砌使密度增加，从而结晶过程中发生体积收缩。

橡胶含硫量增加，减少了结晶能力，结晶程度和结晶速度都下降，表现在曲线最大的体积收缩率%和曲线斜率都减少。

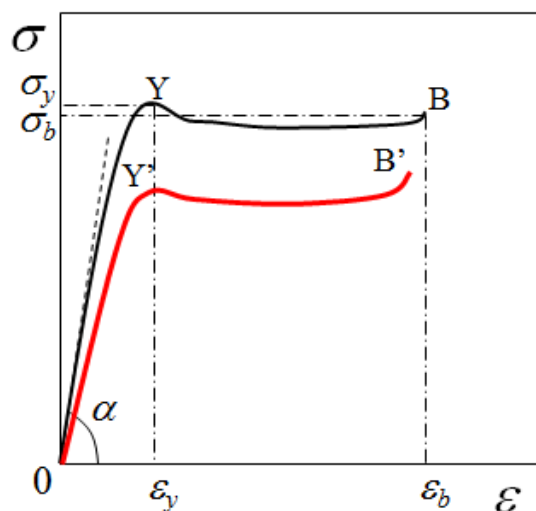
## 第六章 高聚物的力学性能

### 【习题解答】

### 1. 试述高聚物力学性质的特点。

可变性范围宽；对于机械应力的响应相差很大（可脆可韧，可强可弱，可硬可软）；  
强烈依赖温度和时间（粘弹性）

### 2. 试绘出高聚物在静态下的应力—应变关系图，从图中可以求得哪些表征高分子材料力学性质的力学量？如何从应力—应变曲线判断高分子材料的硬软、强弱、脆韧？



屈服点：屈服强度，屈服伸长率  
断裂点：断裂强度，断裂伸长率  
拉伸强度  
杨氏模量  
断裂能（OYB 面积）

序号	1	2	3	4	5
类型	硬而脆	硬而强	强而韧	软而韧	软而弱
曲线					
模量	高	高	高	低	低
拉伸强度	中	高	高	中	低
断裂伸长率	小	中	大	很大	中
断裂能	小	中	大	大	小
实例	PS PMMA 酚醛树脂	硬PVC AS	PC ABS HDPE	硫化橡胶 软PVC	未硫化橡胶 齐聚物

**软~硬：模量    强~弱：拉伸强度    韧~脆：断裂能**

### 3. 25℃时聚苯乙烯的杨氏模量为 $3.38 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ ，泊松比为 0.35，求其切变模量和体积模量为多少并比较三种模量的数值大小。

由  $E = 2G(1 + \nu)$

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

由  $E = 3B(1 - 2\nu)$

$$\text{故 } B = \frac{E}{3(1-2\nu)} = \frac{3.38 \times 10^9}{3(1-2 \times 0.35)} = 3.76 \times 10^9 \text{ N/m}^2$$

4. 高分子材料在动态下使用，其耐热性和耐寒性与静态下使用有何变化？为什么？用膨胀计法（即测定比容-温度曲线）测得一种非晶态塑料制品的  $T_g = 100^\circ\text{C}$ ，实际使用中，该制品受 102Hz 的交变应用作用。问该制品的使用温度上限是高于  $100^\circ\text{C}$ ，还是低于  $100^\circ\text{C}$ ？用膨胀计法测得一种橡胶制品的  $T_g = -60^\circ\text{C}$ ，这种橡胶也在 102Hz 的动态条件下使用，问该橡胶制品使用温度的下限值该如何变化？

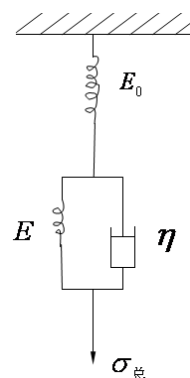
根据时温等效原理，在动态下使用的材料相当于降低温度，耐热性提高，耐寒性降低。材料的玻璃化转变温度升高，所以塑料的使用上限高于  $100^\circ\text{C}$ ，橡胶的适应下限高于  $-60^\circ\text{C}$ 。

5. 已知三单元力学模型中的黏度和模量如右图所示，试证明：

当施以恒定应变  $\varepsilon_{\text{总}}$  时，

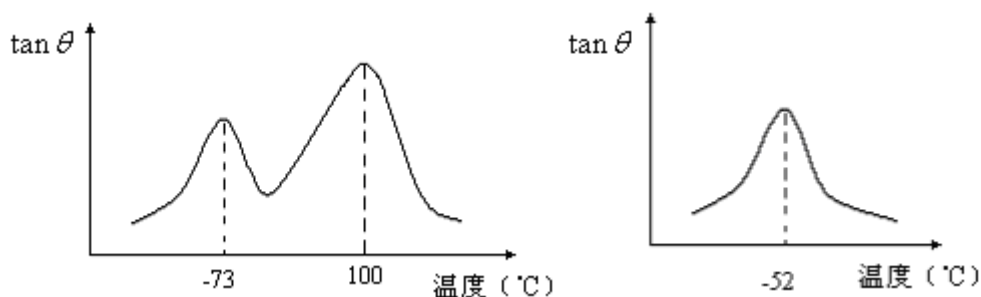
设模型的应力松弛微分方程式

$$\frac{d\sigma}{dt} + \left( \frac{E + E_0}{\eta} \right) \sigma = \frac{EE_0}{\eta} \varepsilon_{\text{总}}$$



6. 某一塑料与一种橡胶共混形成的橡塑共混物，调节共混比既可形成均相体系，也可以形成两相体系，可采用什么动力学实验方法来判定共混物实际是单相还是两相结构？

经动态力学测试得动态力学温度谱，单相体系只有一个玻璃化温度，故只有一个力学内耗峰，两相体系有两个玻璃化温度，即具有两个内耗峰。



7. 由聚异丁烯的时-温等效组合曲线可知，在 298K 时，其应力松弛到  $10^5 \text{ N/m}^2$  约需 10 小时，试计算在 253K 达到同一数值所需的时间。（已知聚异丁烯的玻璃化温度为 203K）

由 WLF 方程

$$\lg \frac{\tau}{\tau_g} = \frac{-c_1(T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)} = \frac{-17.44 \times (T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

$T_g = 203\text{K}$ ，分别将  $T = 298\text{K}$  和  $T = 253\text{K}$  带入 WLF 方程，得出

$$\lg \frac{t(298)}{t(203)} = -11.3015 \quad \lg \frac{t(253)}{t(203)} = -8.5827$$

上述两式相减得：

$$\lg \frac{t(298)}{t(253)} = -2.7188 \quad t(298) = 10hr \quad \therefore t(253) = 5234hr$$

聚异丁橡胶在 253K 达到同样的力学松弛需要的时间为：5324h。

（注意：以链段为运动单元的松弛过程不符合阿伦尼乌斯公式）

### 8. 高分子材料在什么温度范围出现最大的力学内耗峰？为什么？

力学内耗峰出现在玻璃化转变区域：在该温度范围内，链段开始运动，但体系粘度很大，链段受到的摩擦阻力较大。

### 9. 试总结你所学习的高聚物哪些性质与链段运动有关？

溶胀、橡胶弹性、蠕变、应力松弛、熔体弹性、内耗、玻璃化转变温度。

### 10. 指出下列高分子材料的使用温度范围

A. 非晶态热塑性塑料  $T_b \sim T_g$

B. 晶态热塑性塑料  $T_b \sim T_m$

C. 热固性塑料  $T_b \sim T_d$

D. 硫化橡胶  $T_g \sim T_d$

E. 涂料  $< T_g$

### 11. 试提出改善高分子材料下列力学性能的途径：

A. 提高作为结构材料应用时的抗蠕变性；

交联；使用含芳杂环的刚性链聚合物；

B. 减少橡胶的弹性滞后；

交联；提高分子链刚性；

C. 提高抗张强度；

提高分子量；增大取代基极性；增大主链刚性；交联；提高结晶度；减小球晶尺寸；取向；

D. 提高抗冲击强度。

增塑；支化；提高分子量；加入成核剂，减小球晶尺寸

### 12. 从分子运动的观点解释蠕变、应力松弛、力学内耗。

蠕变和应力松弛本质相同：链段通过运动消除或减少内应力的过程

力学内耗：在拉伸和回缩的过程中，链段运动以响应外力变化。

### 13. 试讨论 $T_b$ 、 $T_g$ 、 $T_f$ 、 $T_m$ 、 $T_d$ 的区别和联系，以及对高聚物成型加工和使用的意义。

$$T_b < T_g < T_f < T_d$$

$$T_g < T_m(T_{f1}) < T_{f2} < T_d$$

$T_b \sim T_g$  非晶态塑料使用区

$< T_m$  晶态塑料使用区

$T_f \sim T_d$  加工区

$> T_m$  或  $> T_f$  加工区

$T_f$  与分子量有关 高弹区与分子量有关

$T_g \sim T_f$  橡胶使用区

$T_m = KT_g$   $K=2$  时 （对称链）

$K=1.5$  时 （非对称链）

### 14. 试提出提高聚合物强度的各种途径。

### (1) 化学结构

链刚性增加的因素（比如主链芳环、侧基极性或氢键等）都有助于增加抗张强度  $\sigma_t$ 。极性基团过密或取代基过大，反而会使材料较脆，抗冲击强度  $\sigma_i$  下降。

### (2) 相对分子质量

在临界相对分子质量  $\overline{M}_c$ （缠结相对分子质量）之前，相对分子质量增加  $\sigma_t$  增加，越过  $\overline{M}_c$  后  $\sigma_t$  不变。 $\sigma_i$  随相对分子质量增加而增加，不存在临界值。

### (3) 支化和交联

交联使  $\sigma_t$  和  $\sigma_i$  都提高。但支化使  $\sigma_t$  提高，而  $\sigma_i$  下降。

### (4) 结晶和取向

结晶度增加， $\sigma_t$  提高，但  $\sigma_i$  降低。结晶尺寸减小， $\sigma_t$  和  $\sigma_i$  均提高。取向使  $\sigma_t$  提高。

### (5) 应力集中物

裂缝、银纹、杂质等缺陷在受力时成为应力集中处，断裂首先在此处发生。纤维的直径越小，强度越高，这是由于纤维越细，纤维皮芯差别就越小，缺陷出现的几率越小。根据这个原理，用玻璃纤维增强塑料可以得到高强度的玻璃钢。

### (6) 添加剂

增塑剂、增量剂（又称填料）、增强剂和增韧剂都可能改变材料的强度。增塑使分子间作用力减小，从而降低了强度。惰性填料（如  $\text{CaCO}_3$ ）只降低成本，强度也随着降低；活性填料有增强作用，如炭黑对天然橡胶的补强效果。纤维状填料有明显的增强作用。塑料增韧的方法是共混或共聚，用少量橡胶作为增韧剂去改进塑料的脆性。

### (7) 外力作用速度和温度

在拉伸试验中提高拉伸速度和降低温度都会使强度降低。在冲击试验中提高温度会增加冲击强度。由于外力作用速度和温度的改变，甚至会使材料从脆性变为韧性，或反过来。

## 15. 银纹和裂缝有何不同？

银纹内尚有高度取向的分子链构成的微纤，质量不等于零（约为本体的 40%），仍有一定强度（约为本体的 50%），银纹具有可逆性，在压力下或在  $T_g$  以上退火时银纹能回缩或者消失。

## 16. 为什么高聚物的强度与测试的作用力速度和测试温度有关？

聚合物是一种粘弹性材料，它的破坏过程也就是一种松弛过程，因此外力作用速度与温度对聚合物的强度有显著的影响。如果一种聚合物材料在拉伸实验中链段运动的松弛时间与拉伸速度相适应（即链段运动跟的上外力的作用），则材料在断裂前可以发生屈服，出现强迫高弹性。当拉伸速度提高时，链段运动跟不上外力的作用，为使材料屈服，需要更大的外力，即材料的屈服强度提高了；进一步提高拉伸速度，材料终会在更高的应力下发生脆性断裂。从时-温等效原理上，提高拉伸速度等于降低温度，所以高聚物的强度与测试温度也有类似的关系。

## 17. 解释名词概念

### A. 蠕变

蠕变，就是在一定温度和较小的恒定应力下，聚合物形变随时间而逐渐增大的现象。

### B. 应力松弛

应力松弛，就是在固定的温度和形变下，聚合物内部的应力随时间增加而逐渐减弱的现象。

### C. 时-温等效原理、位移因子

从分子运动的松弛性质可以知道，同一个力学松弛现象，既可在较高的温度下、较短的时间内观察到，也可以在较低的温度下、较长时间内观察到。因此，升高温度与延长时间对分子运动和黏弹性都是等效的。这就是时温等效原理。

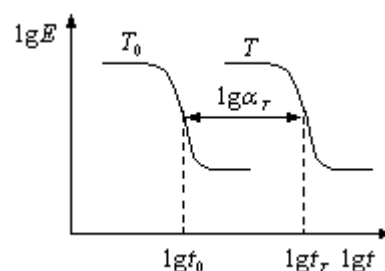
借助一个移动因子  $\alpha_T$ ，就可以将某一温度和时间下测定的力学数据，变为另一个温度和时间下的力学数据。

$$\alpha_T = \frac{t_T}{t_0} \left( = \frac{\tau_T}{\tau_0} = \frac{\omega_0}{\omega_T} \right)$$

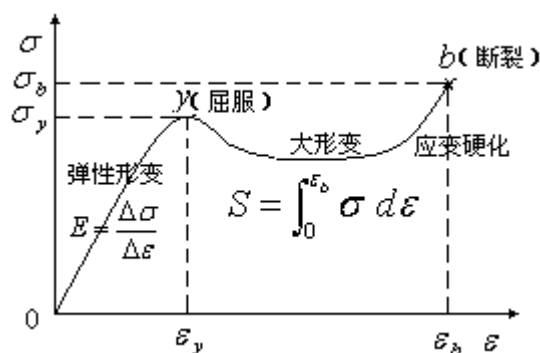
式中： $\tau_T$  和  $t_T$  分别是温度  $T$  时的松弛时间和时间尺度； $\tau_0$  和  $t_0$

分别是参考温度  $T_0$  时的松弛时间和时间尺度。

$$\lg t_0 = \lg t_T - \lg \alpha_T$$



### D. 屈服应力



### E. 冷拉

拉伸试验中试样成颈后的塑性变形过程。这时试样的伸长表现为一个截面尺寸稳定的颈缩段沿试样不断扩展，直至整个试样成为颈缩状态。成颈发生在屈服点应力急剧下降阶段。在冷拉过程中试样受的拉伸力基本保持恒定不变。

### 18. 试比较 HDPE 和 LDPE 的抗张强度和抗冲击强度的大小。

抗张强度：HDPE > LDPE

冲击强度：HDPE < LDPE

在讨论  $\sigma_i$  时主要考虑分子间作用力的大小，而讨论  $\sigma_f$  时主要考虑自由体积的大小。

19. 如何评价某非晶高聚物在 25℃ 恒温条件下连续使用 10 年后的蠕变性能。试设计一种实验，可以在短期内得到所需要的数据。说明这种实验的原理、方法及实验数据的大致处理步骤。

原理：利用时-温等效转换原理；

方法：在短期内和不同温度下测其力学性能

数据处理：利用 WLF 方程求出移动因子  $\log \alpha_T$  并画出叠合曲线，则从叠合曲线上，便可查找十年后任一时刻得力学性能。

20. 有三种材料的应力-应变曲线如右图所示。

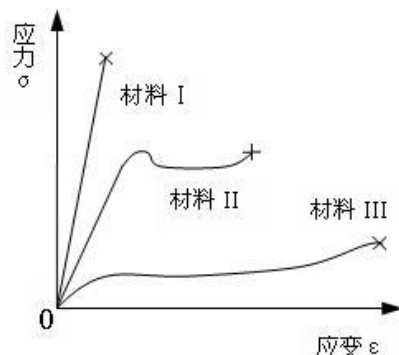
哪种材料的弹性模量最高？

哪种材料的伸长率最大？

哪种材料的韧性最高？

哪种材料的在断裂前没有明显的塑性变形？

判断顺丁橡胶、尼龙 6、酚醛塑料分别对应哪种材料的曲线？



材料 I 弹性模量最高

材料 III 伸长率最大

材料 II 韧性最高

材料 I 在断裂前没有明显的塑性变形

顺丁橡胶对应材料 III；尼龙 6 对应材料 II；酚醛塑料对应材料 I。

21. 测得一种交联橡胶的剪切模量为  $106 \text{ Pa}$ ，密度为约  $1 \text{ g/cm}^3$ ，试估计该交联橡胶网链的平均分子量  $\bar{M}_c$  (取  $R=8.31 \text{ J/mol} \cdot K$ ， $T=300 \text{ K}$ )。

$$\text{由 } G = \frac{\rho RT}{\bar{M}_c}$$

$$\bar{M}_c = \frac{\rho RT}{G} = \frac{1 \times 8.314 \times 300}{106} = 23.53 \text{ kg/mol} = 2.4 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

22. 在聚苯乙烯加工中分别加入芳香烃油、丁苯橡胶和玻璃纤维，对聚苯乙烯的拉伸强度、模量、冲击强度、硬度、耐热性等各有何种影响？

加入芳香烃油的聚苯乙烯，模量 ↓，硬度 ↓，热稳定性 ↓，冲击强度 ↑

橡胶改性的聚苯乙烯，模量 ↓，硬度 ↓，热稳定性 ↓，冲击强度 ↑

玻纤增强的聚苯乙烯，模量 ↑，硬度 ↑，热稳定性 ↑，冲击强度 ↓

23. 将聚乙烯 (PE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚苯乙烯 (PS) 从熔融态淬冷至室温，PE 是半透明的，而 PET 和 PS 是透明的，为什么？若将上述的 PET 透明试样，在接近玻璃化温度下进行拉伸，发现试样外观由透明变为混浊，试从热力学观点来解释这一现象。在室温下，将上述的 PS 透明试样进行拉伸，发现试样内部出现很多明亮的条纹，为什么？

PE 即使在淬冷时仍然易结晶，晶区与非晶区折射率不同，光线在通过结晶 PE 时，在晶区界面上发生折射和发射，光线不能直接透过。

PET 结晶速度较慢，淬冷时来不及结晶，高聚物内部是均相体系，对于光线无折射和反射。所以透明

PS 不能结晶，所以透明。

在接近玻璃化温度下拉伸 PET 促进其结晶，故透光率下降。

拉伸 PS 时，内部产生银纹。银纹和本体树脂的折光率不同，产生强烈的折光现象。

