

经典教材《高分子物理与化学基础》俞强第二版习题解答

第一章 绪论

1. P16: 名词解释:

单体: 能够形成聚合物中结构单元的小分子化合物

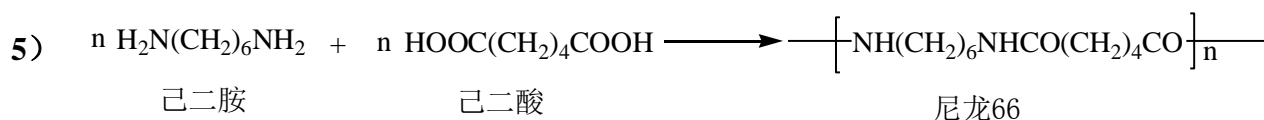
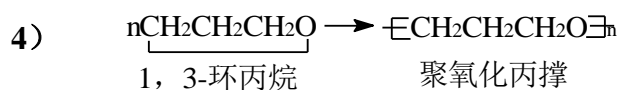
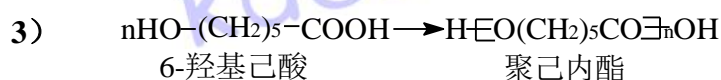
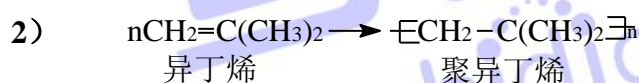
结构单元: 构成高分子链并决定高分子性质的最小原子组合

重复单元: 聚合物中组成和结构相同的最小单位, 又称为链节。

聚合物: 由结构单元通过共价键重复连接而成的大分子

聚合度: 即高分子链中重复结构单元的重复次数, 是衡量聚合物分子大小的指标。

3. P16 写出下列单体的聚合反应式, 以及单体/聚合物的名称



6. P17: 写出下列混合物的数均分子量、重均分子量和分子量分布指数

(1) 组分 1: 质量分数=0.5, 分子量=1 x 10⁴

(2) 组分 2: 质量分数=0.4, 分子量=1 x 10⁵

(3) 组分 3: 质量分数=0.1, 分子量=1 x 10⁶

解：

$$\begin{aligned} \overline{M}_n &\ll \frac{NiMi}{Ni} \ll \frac{Wi}{\frac{Wi}{Mi}} \ll \frac{1}{\frac{Wi}{Mi}} \ll \frac{1}{\frac{0.5}{10^4} \frac{0.4}{10^5} \frac{1}{10^6}} \ll 1.85 \cdot 10^4 \\ \overline{M}_w &\ll WiMi \ll 0.5 \cdot 10^4 \cdot 0.4 \cdot 10^5 \cdot 0.1 \cdot 10^6 \ll 1.45 \cdot 10^5 \\ D &\ll \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \ll \frac{1.45 \cdot 10^5}{1.85 \cdot 10^4} \ll 7.84 \end{aligned}$$

第三章 自由基聚合习题解答

1.P73-74. 判断下列单体能否进行自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合？并说明理由

| 聚合物 | 聚合机理 | 原因 |
|---|--------------|---|
| $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ | 自由基 | Cl 吸电子，共轭表现出供电性，两种作用都较弱 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ | 自由基、阳离子、阴离子 | 共轭体系 Π 电子容易极化和流动 |
| $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ | 自由基、阴离子 | 双键极化强度比上者大 |
| $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | 自由基（高温高压），配位 | 无诱导效应和共轭效应，很难进行自由基聚合 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ | 否 | 二聚体，位阻太大 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ | 自由基、阴离子 | CN 是吸电子基团，对自由基有共轭稳定作用 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2$ | 阴离子 | 基团的吸电子倾向过强时，难以自由基聚合 |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ | 配位 | 难以进行自、阳、阴三种聚合，用自由基聚合只能得到无定型蜡状物低、分子量，用阳离子聚合只能得到低分子量油状物 |
| $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ | 自由基 | 结构对称，F 体积小使四取代仍能聚合 |
| $\text{ClHC}=\text{CHCl}$ | 否 | 结构对称，极化程度低，加之位阻效应 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ | 自由基，阴离子 | 1, 1 取代，位阻不太大，有极化，是共轭体系 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOCH}_3$ | 自由基、阴离子 | 两个吸电子基团，兼有共轭效应 |
|  | 自由基 | 结构对称，位阻较大，难聚合，但可与苯乙烯共聚 |
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$ | 否 | 1, 2 取代，空间位阻大 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ | 阳离子 | CH_3 是供电子基团，与双键有超共轭 |
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ | 否 | 双键电荷密度大，不利于自由基进攻，烯丙基单体 |

| | | |
|---|-------------|----------------------|
| $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ | 自由基、阳离子、阴离子 | 共轭体系 π 电子容易极化和流动 |
|---|-------------|----------------------|

判断：1,1—二取代易聚合,除大取代基如 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 外

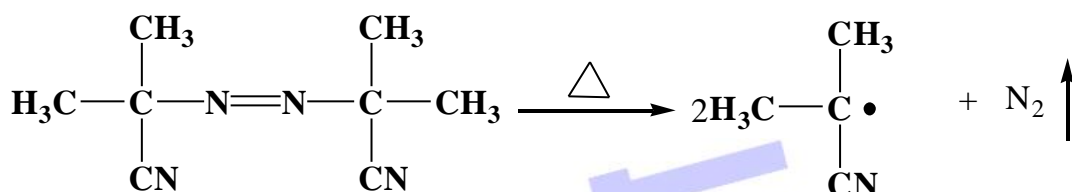
1,2—二取代,除取代基为 F 以外都难聚合

双键上电荷密度大,不利于自由基进攻—烯丙基单体

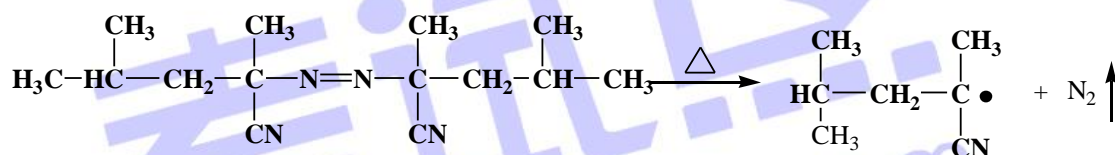
取代基吸电性太强也不利于自由基聚合,如 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})_2, \text{CH}_2=\text{CH}(\text{NO}_2)$

4. P74 写出下列常用引发剂的分子式和分解反应式

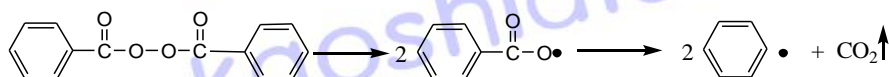
(1) 偶氮二异丁腈【见教材 P43】



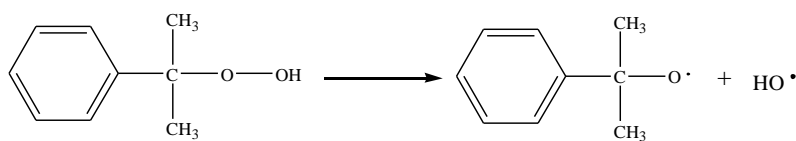
(2) 偶氮二异庚腈



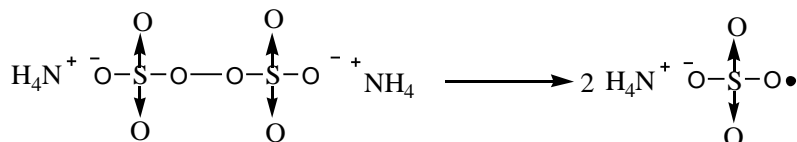
(3) 过氧化二苯甲酰【见教材 P43】



(4) 异丙苯过氧化氢【见教材 P43】



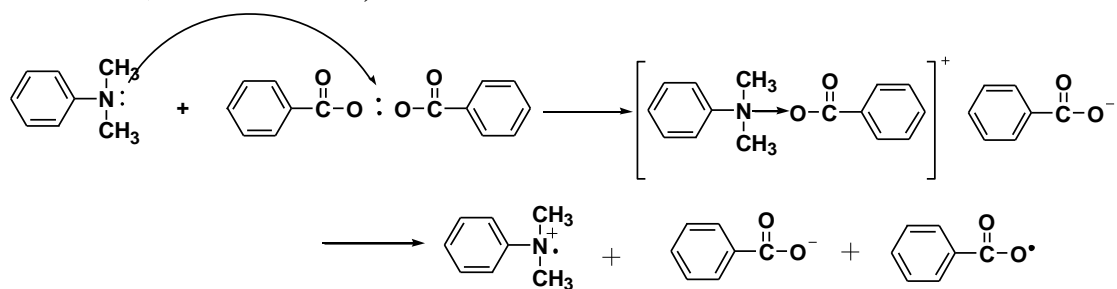
(5) 过硫酸铵体系【见教材 P43】



(6) 过硫酸钾—亚硫酸盐体系【见教材 P44】

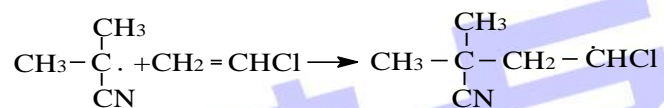
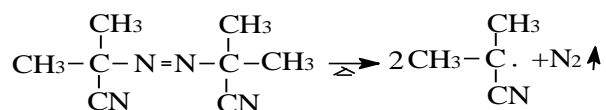


(7) 过氧化二苯甲酰-N,N-二甲基苯胺体系 【见教材 P44】

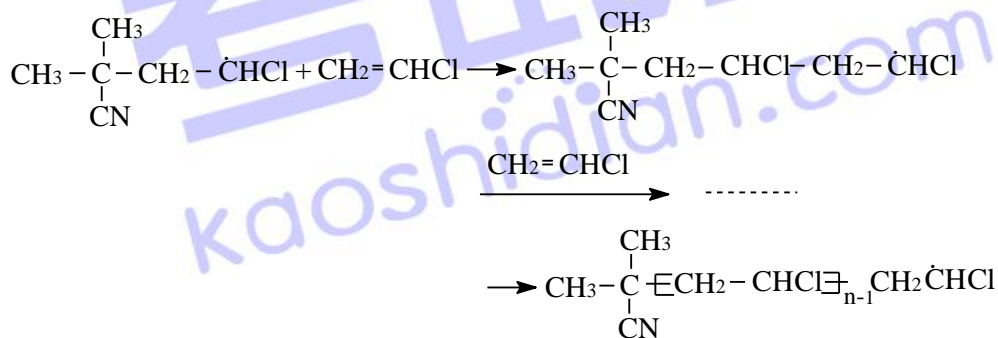


5. P74 以偶氮异丁腈为例，写出氯乙烯自由基聚合的各基元反应

1.) 链引发

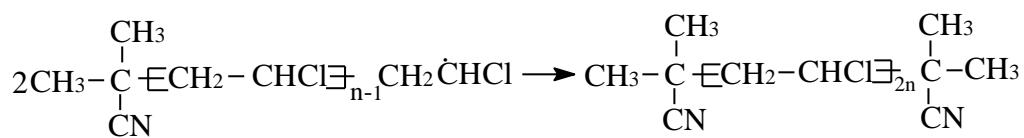


(2) 链增长:

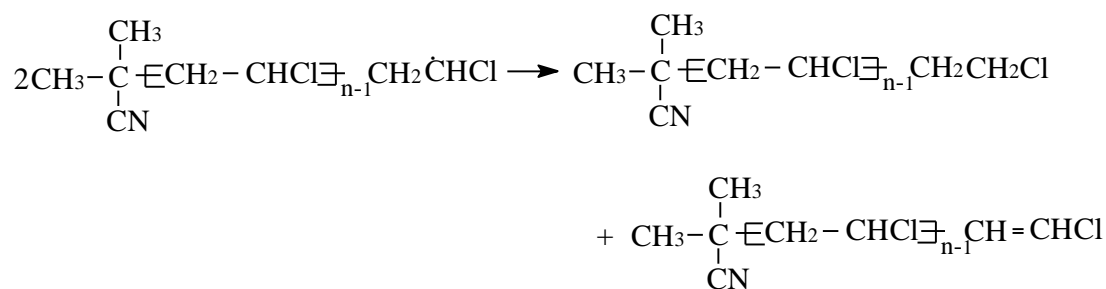


(3) 链终止:

偶合:



歧化



13.P74.

解： 苯乙烯 $d=0.887\text{g/ml}$

本体聚合： $[\text{M}]=0.887/104=8.53\times 10^{-3}\text{ (mol/ml)}=8.53\text{ (mol/l)}$

$[\text{I}]= (0.109\% \times 0.887) \times 10^3/242 \approx 4 \times 10^{-3}\text{ (mol/l)}$

苯乙烯以偶合终止为主： $\bar{x}_n = 2\nu = 2R_p/R_i$

$$(1) R_i = 2R_p/\bar{x}_n = \frac{2 \cdot 0.255 \cdot 10^{-4}}{2460} = 2.07 \times 10^{-8}\text{ (mol/L.s)}$$

由 $R_i = 2k_d f[\text{I}]$ $f=0.8$

$$(2) k_d = R_i/2f[\text{I}] = \frac{2.07 \cdot 10^{-8}}{2 \cdot 0.8 \cdot 4 \cdot 10^{-3}} = 3.23 \times 10^{-6}\text{ (s}^{-1}\text{)}$$

(3) 自由基寿命 $\tau = [\text{M}\cdot]/R_t = 1/2k_t[\text{M}\cdot] = k_p[\text{M}]/2k_t R_p$

$$\frac{k_p}{k_t} \ll \frac{2R_p\tau}{[\text{M}]} \ll \frac{2 \cdot 0.255 \cdot 10^{-4} \cdot 0.82}{8.53} \ll 4.9 \cdot 10^{-6}$$

在测定 k_t 、 k_p 时，由 $R_p = k_p[\text{M}][\text{M}\cdot]$ $R_i = 2k_t[\text{M}\cdot]^2$

$$\text{得 } \frac{k_p^2}{k_t} \ll \frac{2R_p^2}{R_i[\text{M}]^2} \ll \frac{2 \cdot (0.255 \cdot 10^{-4})^2}{2.07 \cdot 10^{-8} \cdot 8.33^2} \ll 8.63 \cdot 10^{-4}$$

$$k_p = 1.76 \times 10^2\text{ (l/mol.s)} \quad k_t = 3.59 \times 10^7\text{ (l/mol.s)}$$

数量级 $k_t > k_p \gg k_d$

$$(5) [M \cdot] = 1/2k_t\tau = 1/(2 \times 3.6 \times 10^{-7} \times 0.82) = 1.7 \times 10^{-8} \text{ (mol/l)}$$

$$[M] \gg [M \cdot]$$

$$(6) R_t = [M \cdot]/\tau = 1.7 \times 10^{-8}/0.82 = 2.1 \times 10^{-8} \text{ (mol/L.s)}$$

$$\therefore R_p \gg R_p = R_i$$

17.P74 参见教材 P61-63.

19. P75

概念: 本体聚合和添加少量溶剂的溶液聚合等反应往往会出现反应自动加速现象。单体和引发剂浓度随转化率上升而降低, 聚合总速率应该降低。但在实际上, 当转化率达 15 %~20% 以后, 聚合速率会大幅度上升。这种现象, 称为自动加速现象。

原因: 造成自动加速现象的原因是随着反应的进行, 体系粘度渐增或溶解性能变差, 造成 k_t 变小, 活性链寿命延长, 体系活性链浓度增大。

出现条件: 在非均相本体聚合和沉淀聚合中, 由于活性链端被包埋, 链终止反应速度大大下降, 也会出现明显的反应自动加速现象。

在某些聚合反应中, 由于模板效应或氢键作用导致 k_p 增加, 亦会出现反应自动加速。

促使其产生和抑制的方法: 反应的自动加速大多由于体系中单位时间内引发的链和动力学终止的链的数目不等造成活性链浓度不断增大所致。若能调节引发剂的种类和用量, 使引发产生的链速度亦随着转化率增加而递减, 可以抑制反应自动加速。此外, 选用良溶剂, 加大溶剂用量, 提高聚合温度或适当降低聚合物的相对分子量等, 都会减轻反应自动加速程度, 反之, 则可使自动加速现象提前发生。

实例: PMMA 本体聚合时添加少量的 PMMA, 由于聚合物溶于单体, 提高了聚合体系的粘度, 导致自动加速现象提前发生, 从而缩短聚合时间。

对聚合物的影响: 聚合初期, 体系粘度较低, 聚合正常。

随转化率增加, 粘度上升, 链自由基运动受阻, 双基终止困难, k_t 下降。但单体运动不受影响, k_p 影响不大。

据测定, 当转化率大 40%~50% 时, k_t 下降达上百倍。因此 $k_p/k_{t1/2}$ 增加近 10 倍, 活性链寿命也增长 10 多倍。导致聚合速率和分子量大幅度上升。

24. P75. 参见教材

第五章 共聚合反应

4. (P116) . 苯乙烯(M_1)与丁二烯(M_2)在 5°C 进行自由基聚合, $r_1=0.64, r_2=1.38$, 已知苯乙烯和丁二烯均聚时的链增长速率常数分别为 $49\text{L}/(\text{mol s})$ 、 $251\text{L}/(\text{mol s})$ 。

- 试求: (1) 共聚时的速率常数
(2) 比较两种单体和链自由基的相对活性;
(3) 作出该共聚反应的 $F_1 \sim f_1$ 曲线;
(4) 要制备组成均一的共聚物需要采取什么措施

解:

$$(1) \because r_1 \ll \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_2 \ll \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

$$\therefore k_{12} \ll \frac{k_{11}}{r_1} \ll \frac{49}{0.64} \ll 76.56 \text{ [L/(mol s)]}$$

$$k_{21} \ll \frac{k_{22}}{r_2} \ll \frac{251}{1.38} \ll 182 \text{ [L/(mol s)]}$$

$$(2) \frac{1}{r_1} \ll \frac{1}{0.64} \ll 1.5 > 1, \text{表明, } k_{12} > k_{11}, \text{单体 } M_2 \text{ (丁二烯) 的相对活性大, 同理得}$$

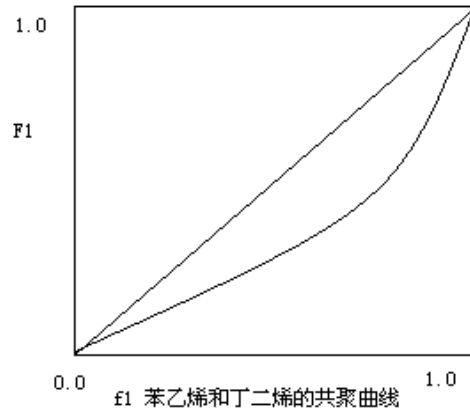
$$\frac{1}{r_2} \ll \frac{1}{1.38} \ll 0.725 < 1, \text{表明, } k_{21} < k_{22}, \text{单体 } M_1 \text{ (苯乙烯) 的相对活性小。}$$

所以, 丁二烯的单体活性 > 苯乙烯的单体活性

$k_{12} > k_{11}$, $k_{21} < k_{22}$ 自由基 (St·) 活性大于丁二烯自由基 (Bd·) 的活性

(3) 两种单体共聚属无恒比点的非理想共聚, 共聚物组成方程为

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2), \text{代入 } r_1 \text{ 和 } r_2 \text{ 值, 作图如下}$$

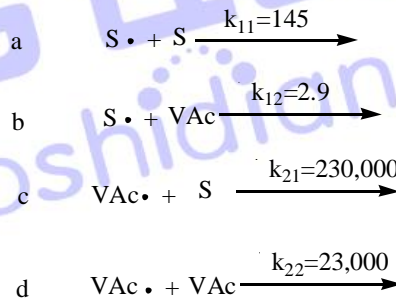


(4) 欲得组成均匀的共聚物，可按组成要求计算投料比，且在反应过程中不断补加丁二烯单体，以保证原配比基本保持恒定。从而获得较均一组成的共聚物。

问题点解：单体活性的比较看 $1/r_1, 1/r_1 > 1$, 表明单体 M_2 活性大，反之，单体 M_1 活性大。

※ M_1 和 M_2 共聚时， $\frac{1}{r_1} > 1$, 表明单体 M_2 活性大， $\frac{1}{r_2} < 1$, 表明单体 M_1 的活性大

再如以下例题：



$a/b = 145/2.9 = 50$, 说明与 $\sim \text{S}^*$ 反应时，单体 S 的活性是 VAc 的 50 倍
 $c/d = 230,000/2300 = 100$, 说明 VAc^*, S 是 VAc.....100 倍
 $c/a = 230,000/145 = 1586$, 说明反应时， $\sim \text{VAc}^*$ 是 S^* 的 1586 倍
 $d/b = 23000/2.9 = 7931$, 说明 Ac 反应时， VAc^* 是 S^* 的 7931 倍
 所以 S 单体的活性是 VAc 的 50~100 倍，而 VAc^* 是 S^* 的 1586~7931 倍
 说明取代基对自由基活性的影响程度 > 对单体活性影响

5.(P117): 在自由基共聚合反应中，苯乙烯的相对活性大于乙酸乙烯酯，当乙酸乙烯酯均聚时，加入少量的苯乙烯，则乙酸乙烯酯难易聚合，试解释这一现象。

解：设苯乙烯为单体 1，乙酸乙烯酯为单体 2，查表 5-11 得， $Q_1=1.00$ ， $Q_2=0.026$ ， $e_1=-0.80$ ， $e_2=-0.22$ 。

$$r_1 \ll \frac{Q_1}{Q_2} \exp(-e_1(e_1 - e_2)) \ll \frac{1}{0.026} \exp(0.8 * (0.8 - 0.22)) \ll 24.18$$

$$r_2 \ll \frac{Q_2}{Q_1} \exp(-e_2(e_1 - e_2)) \ll \frac{0.026}{1} \exp(0.22 * (0.22 - 0.80)) \ll 0.03$$

$r_1 \ll \frac{k_{11}}{k_{12}} \ll 24.20 > 1$, 说明, M_1 倾向于与 M_1 加成聚合;

$r_2 \ll \frac{k_{22}}{k_{21}} \ll 0.03 < 1$, 说明 M_2 倾向于与 M_1 加成聚合。

综上所述, 在乙酸乙烯酯均聚时, 加入少量的苯乙烯单体后, 链增长自由基倾向于与苯乙烯单体加成聚合, 所以乙酸乙烯酯难以聚合。

9. 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、苯乙烯、马来酸酐、醋酸乙烯酯、丙烯腈等单体与丁二烯共聚, 试以交替倾向的次序排列, 并说明理由。

解: 查表 5-11 并按照计算公式 (5-39) 计算结果及交替共聚倾向如下表所示:

| M_1 | M_2 | e_1 | e_2 | $r_1 r_2$ | 交替倾向顺序 |
|-------|---------|-------|-------|-----------|--------|
| 丁二烯 | 甲基丙烯酸甲酯 | -1.05 | 0.4 | 0.122151 | 4 |
| | 丙烯酸甲酯 | -1.05 | 0.6 | 0.065710 | 3 |
| | 苯乙烯 | -1.05 | -0.8 | 0.939413 | 6 |
| | 马来酸酐 | -1.05 | 2.25 | 0.000019 | 1 |
| | 乙酸乙烯酯 | -1.05 | -0.22 | 0.502128 | 5 |
| | 丙烯腈 | -1.05 | 1.2 | 0.006330 | 2 |

注: $r_1 r_2$ 越小, 越有利于交替共聚 (P_{111})

第七章 高分子的结构

3. (P186) 名词解释: 参见教材

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~

构型: 是指某一原子的取代基在空间的排列

链柔性: 高分子链能够改变其构象的性质

内聚能密度: 单位体积的内聚能, 或 $CED \ll \frac{\lambda E}{V}$, v 为摩尔体积

结晶度: 作为结晶部分含量的量度, 通常以重量百分数 f_c^w 或体积百分数 f_c^v 来表

$$\text{示: } f_c^w \ll \frac{W_c}{W_c + W_a} 100\% \ll \frac{v_a}{v_a + v_c} \ll \frac{\rho_c(\rho_c - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}; f_c^v \ll \frac{V_c}{V_c + V_a} 100\% \ll \frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}, w$$

表质量, V 表体积, c 表结晶, a 表非晶. $v_{a(c)}$ 表晶(非晶)区的比容.

14. (P186), 参见课件和教材

1) 结晶度对高聚物力学性能的影响: 要看非晶区处于玻璃态还是橡胶态

高弹态 (橡胶态): 结晶度增加, 弹性模量、硬度、拉伸强度等力学性能均变大, 断裂伸长率和冲击强度下降。

玻璃态: 结晶度增加时, 模量变化不大, 但是变脆, 拉伸强度下降, 断裂伸长率和冲击强度均明显下降。

2) 结晶对光学性质的影响: 物质对光的折光率与物质本身密度有关, 晶区非晶区密度不同, 因而对光的折光率也不相同。

(1) 光线通过结晶高聚物时, 在晶区与非晶区面上不能直接通过, 而发生折射或反射, 所以两相并存的结晶高聚物通常呈乳白色, 不透明, 如尼龙, 聚乙烯等。结晶度减少时, 透明度增加。

(2) 并不是结晶高聚物一定不透明, 因为: a) 如果一种高聚物晶相密度与非晶密度非常接近, 这时光线在界面上几乎不发生折射和反射。b) 当晶区中晶粒尺寸小到比可见光的波长还要小, 这时也不发生折射和反射, 仍然是透明的。

3) 结晶对热性能的影响:

非晶态聚合物作为塑料使用时, 其使用温度上限是玻璃化转变温度(T_g), 当结晶度提高到 40% 以上后, 晶区相互连接, 形成贯穿整个材料的连续相。因此 T_g 以上也不软化, 最高使用温度可提高到结晶的熔点 (而不是 T_g)。可见结晶度升高, 塑料耐热性升高。

4) 改善结晶性聚合物的透明性的三种方法:

- (1) 降低聚合物结晶度: 牺牲了材料的力学性能。
- (2) 晶区和非晶区的密度接近: 此时两相折射率基本相同, 光线在相界面上几乎不发生折射和反射。
- (3) 减小晶区的尺寸: 晶区的尺寸小于可见光波长时, 不发生折射和反射。加入成核剂, 降低球晶的尺寸。

15. (P186) 聚合物结晶的充分条件、必要条件是什么? 将下列三组聚合物按结晶难易程度排列成序。

- (1) PE, PP, PVC, PS(无规)
- (2) 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚间苯二甲酸乙二醇酯, 聚己二酸己二酯
- (3) 尼龙 6, 尼龙 66, 尼龙 101

答: 结晶的充分条件: 适当的温度和时间

结晶的必要条件: 结构规整性

- (1) PE > PP > PVC > PS
- (2) 聚己二酸己二酯 > 聚对苯二甲酸乙二醇酯 > 聚间苯二甲酸乙二醇酯
- (3) 尼龙 66 > 尼龙 6 > 尼龙 1010

第八章 大分子热运动 力学状态及其转变

21. (P228) 某聚苯乙烯试样在 160°C 时的粘度为 $8.0 \times 10^{12} \text{Pa s}$, 试估算其在玻璃化转变温度 100°C 和在 120°C 的粘度分别是多少?

解: 由题意可知, 该聚苯乙烯的粘度与温度的关系服从 WLF 方程 ($T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$), η

$$(\eta_{160}) = 8.0 \times 10^{12} \text{Pa s}, T_g = 100^\circ\text{C}, \text{根据 WLF 方程, } \lg \left[\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \right] \ll \frac{17.44(T - T_g)}{51.6(T + 100 - T_g)}, \text{ 可得}$$

$$\lg \left[\frac{8.0 \times 10^{12}}{\eta(T_g)} \right] \ll \frac{17.44(160 - 100)}{51.6(160 + 100 - 100)} \ll 9.3763,$$

$$\lg(\eta_{(T_g)}) = \lg(8.0 \times 10^{12}) + 9.3763 = 22.2794$$

求得: $\eta_{(T_g)} = 1.9 \times 10^{22} \text{Pa s}$.

同理可求得: $\eta_{(120)}=3.3 \times 10^{20} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

22 (P228) 某聚合物试样在 0°C 时的粘度 $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 如果其粘度与温度的关系服从 WLF 方程, 并假定在玻璃化温度 T_g 时的粘度为 $1.0 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 试求其在 25°C 的粘度。

解: 根据已知数据和 WLF 方程, $\lg \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \ll \frac{17.44(T - T_g)}{51.6(T - T_g)}$, 得

$$\lg \frac{10^3}{10^{12}} \ll \frac{17.44(0 - T_g)}{51.6(0 - T_g)} \ll \frac{17.44}{51.6} \frac{T_g}{T_g}, \text{ 求得 } T_g = -55^\circ\text{C}, \text{ 又}$$

$$\lg \frac{\eta_{25}}{10^{12}} \ll \frac{17.44(25 - T_g)}{51.6(25 - T_g)}, \text{ 得 } \eta_{(25)} = 0.15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

24(P229) 已知聚乙烯与聚甲基丙烯酸甲酯的流动活化能分别为 42 kJ/mol 和 193 kJ/mol , 聚乙烯 200°C 时的粘度为 $91 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 聚丙烯酸甲酯在 240°C 时的粘度为 $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

- (1) 计算聚乙烯在 210°C 和 190°C 时的粘度;
- (2) 计算聚甲基丙烯酸在 250°C 和 230°C 时的粘度;
- (3) 讨论温度对不同链结构聚合物粘度的影响;

解: 查文献得 $T_{g(\text{PE})} = -80^\circ\text{C}$, $T_{g(\text{PMMA})} = 105^\circ\text{C}$, 现求粘度均在 $T_g + 100^\circ\text{C}$ 以上, 故用 Arrhenius 公式。

$$\text{由 } \eta \ll A \exp\left(\frac{\lambda E_a}{RT}\right), \text{ 可得 } 2.303 \lg \frac{\eta_{T_1}}{\eta_{T_2}} \ll \frac{\lambda E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$(1) \text{ PE: } 2.303 \lg \frac{\eta_{483}}{91} \ll \frac{42 \times 10^3}{8.31} \left(\frac{1}{483} - \frac{1}{473}\right)$$

$$\text{得 } \eta_{483\text{K}} (\eta_{210^\circ\text{C}}) \ll 71 (\text{Pa} \cdot \text{s})$$

$$\text{同理可得 } \eta_{190^\circ\text{C}} \ll 14 (\text{Pa} \cdot \text{s})$$

$$(2) \text{ PMMA: } 2.303 \lg \frac{\eta_{523}}{200} \ll \frac{193 \times 10^3}{8.31} \left(\frac{1}{523} - \frac{1}{513}\right)$$

$$\text{得 } \eta_{523\text{K}} (\eta_{250^\circ\text{C}}) \ll 84 (\text{Pa} \cdot \text{s})$$

$$\text{同理可得 } \eta_{230^\circ\text{C}} \ll 490 (\text{Pa} \cdot \text{s})$$

(3) 刚性链聚合物的粘度比柔性链聚合物的粘度受温度影响大。

补充习题:

1) 名词解释:

应力松弛: 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

蠕变：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。蠕变反映了材料的尺寸稳定性和长期负载能力

时温等效原理：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，较长的时间内观察到。因此，升高温度与延长时间对分子运动和粘弹性都是等效的。

$$\text{WLF 方程: } \log a_T \ll \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}$$

2) 影响聚合物玻璃化转变温度的因素有哪些？如何解释在聚合物中加入单体、溶剂、增塑剂等低分子化合物时导致 T_g 下降？

解：影响 T_g 的影响因素： 参见教材 P199-204

因为 T_g 具有可加合性, $T_g = T_{gp}\Phi_p + T_{gd}\Phi_d$ 或 $1/T_g = W_A/T_{gA} + W_B/T_{gB}$ (参见教材 P204)

单体、溶剂、增塑剂等低分子物的 T_g 较高分子低许多，所以混合物的 T_g 比聚合物本身 T_g 要低。

第 9 章 高分子固体的力学性质

1. P258 298K 时聚苯乙烯的剪切模量为 $1.25 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 泊松比为 0.35, 求其拉伸模量(E)和本体模量(B)是多少? 并比较三种模量的数值大小

$$E \ll 2G(1 - \nu) \ll 2 \cdot 1.25 \cdot 10^9 (1 - 0.35) \ll 3.38 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

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

\therefore 本体模量(B) > 拉伸模量(E) > 剪切模量(G)

3. (P258) 图(a)~(d)分别为四种不同高分子材料的拉伸时的应力—应变曲线，试分析这五种高分子材料的力学性能特征、应力—应变特征、结构特点和使用范围？

| 曲线序号 | 力学性能特征 | 应力-应变特征 | 结构特点 | 使用范围及实例 |
|------|--------|--------------------------|------------|---------------|
| 1 | 硬而韧 | 高强度，拉伸过程产生细颈，断裂伸长率大 | 极性或刚性高分子链 | 纤维，工程塑料，如 PC, |
| 2 | 硬而强 | 高拉伸强度，高模量，断裂伸长率约 5% | 极性或刚性高分子链 | 硬塑料，硬质 PVC |
| 3 | 软而韧 | 模量低，无屈服点或不明显伸长率 > 20% | 硫化的弹性体 | 橡胶，顺丁橡胶 |
| 4 | 硬而脆 | 模量高，拉伸强度大，无屈服，断裂伸长率 < 2% | 高度交联或刚性高分子 | 热固性塑料，如酚醛树脂 |

9.(P259) 已知聚苯乙烯的玻璃化转变温度为 358K，对聚苯乙烯施加一定的应力，求在 393K 时的蠕变速率比在 343K 时蠕变速率快多少？

解：由已知数据和 WLF 方程 $\lg a_T \ll \frac{\tau}{\tau_0} \ll \frac{17.44}{51.6} \frac{(T - T_g)}{(T - T_g)}$ ，知：

$$\lg \frac{\tau_{393}}{\tau_0} \ll \frac{17.44}{51.6} \frac{(393 - 358)}{(393 - 358)} \ll \frac{17.44}{86.6} \frac{35}{35} \ll 7.0485 \quad (1)$$

$$\lg \frac{\tau_{343}}{\tau_0} \ll \frac{17.44}{51.6} \frac{(343 - 358)}{(343 - 358)} \ll \frac{17.44}{36.6} \frac{15}{35} \ll 7.1475 \quad (2)$$

(2) - (1) 得

$$\lg \frac{\tau_{343}}{\tau_{393}} \ll 7.1475 - 7.0475 \ll 0.1 \ll 1.19604$$

$$\frac{\tau_{343}}{\tau_{393}} \ll 1.57 \times 10^{14}$$

所以 393K 时的蠕变速率比 343K 的蠕变速率快 1.57×10^{14} 倍。

补充习题（名词解释）：参见教材

脆性断裂：在材料屈服之前发生的断裂称为~

韧性断裂：在材料屈服之前发生的断裂称为~

第十章 高分子的溶液性质

1. 简述聚合物溶解过程

聚合物分子与溶剂分子的大小相差悬殊，两者的分子运动速度差别很大，溶剂分子能较快的渗透入聚合物中，而聚合物向溶剂的扩散却非常缓慢。所以高聚物的溶解过程要经过两个阶段：1) 溶剂分子渗入高聚物内部，使聚合物体积膨胀，即溶胀阶段；2) 高分子均匀分散于溶剂中，形成完全溶解的分子分散均相体系。

2. 论述聚合物溶剂选择方法

答题要点：

- 1) 极性相近原则：**极性大的聚合物溶于极性大的溶剂中，极性小的聚合物溶于极性小的溶剂中，非极性的聚合物溶于非极性的溶剂中。溶剂与聚合物的极性越相近越好。
- 2) 溶剂化原则：**溶质与溶剂上带有具相异电性的两种基团，极性强弱越接近，彼此间的结合力越大，溶解性就越好。即极性离子的亲核基团与溶剂的亲电基团之间，或极性离子的亲电基团与溶剂的亲核基团之间发生溶剂化作用，该作用力大于溶质（聚合物）之间的内聚力，使溶质（聚合物）分子彼此分离而溶解于溶剂中。
- 3) 选择与聚合物溶度参数相同或相近的溶剂**
- 4) 选择高分子与溶剂之间的相互作用参数 $\chi < 1/2$ 的聚合物/溶剂体系。** χ 越小，聚合物的溶解性越好。

3. 名词解释：溶解度参数，相似相溶原理

1) 溶解度参数：内聚能密度的平方根，即 $\delta \ll (CED)^{1/2} \ll (\frac{\lambda E}{V})^{1/2}$

2) 相似相溶原理：分子结构相似的物质可以相互溶解，极性分子易溶于极性分子，非极性分子易溶于非极性溶剂中。