

## 聚合物的结构（计算题：均方末端距与结晶度）

1. 简述聚合物的层次结构。

答：聚合物的结构包括高分子的链结构和聚合物的凝聚态结构，高分子的链结构包括近程结构（一级结构）和远程结构（二级结构）。一级结构包括化学组成、结构单元链接方式、构型、支化与交联。二级结构包括高分子链大小（相对分子质量、均方末端距、均方半径）和分子链形态（构象、柔顺性）。三级结构属于凝聚态结构，包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构和织态结构。

构型：是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列。

（要改变构型，必须经过化学键的断裂和重组。）

高分子链的构型有旋光异构和几何异构两种类型。

旋光异构是由于主链中的不对称碳原子形成的，有全同、间同和无规三种不同的异构体（其中，高聚物中全同立构和间同立构的总的百分数称为等规度。）

全同（或等规）立构：取代基全部处于主链平面的一侧或者说高分子全部由一种旋光异构单元链接而成

间同立构：取代基相间地分布于主链平面的两侧或者说两种旋光异构单元交替链接

无规立构：取代基在平面两侧作不规则分布或者说两种旋光异构单元完全无规链接

几何异构是由于主链中存在双键而形成的，有顺式和反式两种异构体。

构象：原子或原子基团围绕单键内旋转而产生的空间分布。

链段：把若干个键组成的一段链作为一个独立运动的单元

链节（又称为重复单元）：聚合物中组成和结构相同的最小单位

高分子可以分为线性、支化和交联三种类型。其中支化高分子的性质与线性高分子相似，可以溶解，加热可以熔化。但由于支化破坏了高分子链的规整性，其结晶能力大大降低，因此支化高分子的结晶度、密度、熔点、硬度和拉伸强度等，都较相应的线性分子的低。

交联高分子是指高分子链之间通过化学键形成的三维空间网络结构，交联高分子不能溶解，只能溶胀，加热也不能熔融。

高分子链的构象就是由单键内旋转而形成的分子在空间的不同形态。

单键的内旋转是导致高分子链呈卷曲构象的根本原因，内旋转越自由，卷曲的趋势就越大。

这种不规则的卷曲的高分子构象称为无规线团。

高分子链的内旋转并不是完全自由的，有键角和空间位阻的限制。

自由结合链的内旋转没有键角和位阻限制；自由旋转链有键角限制，但没有空间位阻的限制。

自由结合链和自由旋转链都是假想的理想链，实际中是不存在的。

实际的高分子链既不是自由结合链，也不是自由旋转链，但可以看作是一个等效的自由结合链。

柔顺性：高分子链能够改变其构象的性质

末端距：线性高分子的一端到另一端的距离

内聚能：克服分子间的作用力，把 1mol 液体或者固体移到其分子间的引力范围之外所需要的能量（单位体积内的内聚能则称为内聚能密度）

聚合物在不同的条件下结晶，可以形成不同的形态。

聚合物的单晶一般只能在极稀溶液中（浓度小于 0.1%）缓慢结晶才能形成。

在不存在应力或流动的情况下，当结晶性的高聚物从浓溶液中析出，或从熔体中冷却结晶时，倾向于生成球晶（球晶在正交偏光显微镜下观察，呈特有的黑十字消光图案）。

高分子链在晶体中的构象由等同规则和能量最低原理决定，可采取螺旋链或平面锯齿链构象。

高分子链的结构对其结晶能力有重要的影响。

高分子链的对称性越高，越容易结晶；等规度越高，结晶能力越强（反式异构体的结晶能力要高于顺式异构体）。一般而言，分子链越柔顺，结晶能力越强；但是柔顺性太好时，反而不能结晶；支化和交联都会使结晶能力下降。

高聚物的结晶过程，包括晶核的形成和晶粒的成长两个步骤。成核的方式有均相成核和异相成核。聚合物总的结晶速度是由成核速度和结晶生长速度共同决定的；而总的结晶速度可以用膨胀计法、光学解偏振法、示差扫描量热法等测定（结晶度可以用密度法和 DSC 等方法进行测定）。

聚合物的等温结晶过程可以用 Avrami 方程来描述，Avrami 指数  $n$  等于晶体生长的空间维数与成核过程的时间维数之和。

聚合物通常在玻璃化温度以上，熔点以下的温度范围内结晶，温度对结晶速率具有决定性的影响。

熔限：从聚合物结晶开始熔化到熔化完全的温度范围

熔点：即聚合物完全熔化时的温度

取向：聚合物在某种外力作用下，分子链、链段和结晶聚合物中的晶粒等结构单元沿着外力方向择优排列

液晶态：兼有液体和晶体部分性质的过渡状态

## 问答题

2. 解释一下溶剂、拉伸、相对分子质量和成核剂怎么影响结晶速率？

答：小分子溶剂的渗入会增加高分子链的活动能力，可诱导结晶，因此可以提高结晶速率；

拉伸使分子链取向、分子无序程度变低，这样聚合物晶态和非晶态之间的熵变减少，可以提高结晶速率；加入成核剂能明显地加快聚合物的结晶速率；增大相对分子质量，分子链的迁移能力下降，结晶速率降低。

3. 答：非晶态的聚苯乙烯的构象是无规线团；晶态聚乙烯的构象是平面锯齿链构象；

晶态全同立构的聚丙烯的构象是螺旋链构象

（全同聚乙烯醇的分子链所采取的构象是平面锯齿链；因为聚乙烯醇的取代基  $-\text{OH}$  能形成分子内氢键，因而与聚-烯烃不同，全同聚乙烯醇不形成螺旋链，而形成平面锯齿链构象）

4. 答：高分子链的柔性随相对分子质量的增大而增大。

柔性好和强的分子间作用力都能提高聚合物的结晶能力（柔性好提高了链段向结晶部分

扩散和排列的能力；强的分子间作用力使结晶结构稳定，从而有利于结晶）。

高聚物的结晶温度越高，熔限越窄（结晶温度越高，分子链的运动能力越强，分子链可以充分调整其构象，使形成的结晶比较完善，因而熔限较窄）。

5. 聚合物在结晶过程中或出现体积收缩，为什么？说明含硫量不同的橡皮在结晶过程中体积改变与时间的，并画出相应的示意图。

答：结晶中分子链的规则堆砌使密度增加，从而结晶过程中会出现体积收缩。

橡胶含硫量增加，交联密度增大，减弱了结晶能力，结晶程度和结晶速率都下降，表现在结晶曲线上，最小的体积收缩率和曲线都减少。

6. 试分析纤维素分子链为什么是刚性的。

答：因为 a、分子有极性，分子链间相互作用力强； b、六元吡喃环结构使内旋转困难； c、分子间和分子内都能形成氢键，尤其是分子内氢键使糖苷键不能旋转，从而大大增加了刚性。

7. 假若聚丙烯的等规度不高，能不能用改变构象的方法提高等规度？

答：不能。提高聚丙烯的等规度须改变构型，而改变构型与改变构象的方法根本不同。

构象是围绕单键内旋转所引起的分子链形态的变化，改变构象只需克服单键内旋转位垒即可实现；而改变构型必须经过化学键的断裂才能实现。

8. 高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯在分子链上的主要差别是什么？

答：高密度聚乙烯为线性结构，低密度聚乙烯为具有长支链的聚乙烯，而线性低密度聚乙烯的支链是短支链，由乙烯和高级的-烯烃共聚而成。

共聚过程生成的线性低密度聚乙烯比一般低密度聚乙烯具有更窄的相对分子质量分布。高密度聚乙烯易于结晶，故在密度、熔点、结晶度和硬度等方面都要高于低密度聚乙烯。

#### 计算题

已知聚乙烯试样的聚合度为  $5 \times 10000$ ，C—C 键长为  $0.154\text{nm}$ ，键角为  $109.5^\circ$ ，试求：

a、若把聚乙烯看作自由旋转链时的聚乙烯试样的均方末端距；

b、若聚乙烯的末端距符合高斯分布时的聚乙烯试样的平均末端距和最可几末端距。

（注意：末端距符合高斯分布的链为高斯链，自由结合链和等效自由结合链都是高斯链。）

#### 填空题

1. 高分子是由 一种或几种 结构单元组成，由一种结构单元组成的称为 均聚物，由两种或两种以上结构单元组成的称为 共聚物。

2. 高分子呈 链状 结构，高分子主链一般都有一定的 内旋转自由度，使高分子链具有 柔性。

3. 高分子的相对分子质量具有 多分散性，分子运动具有 多重性。

4. 柔性是指 高分子链能够改变其构象的性质；高分子链的柔性有 静态柔性 和 动态柔性 之分。

5. 线性高聚物在溶液中通常为 无规线团 构象；在晶区通常为 伸直链 或 折叠链 构象。

6. 让聚乙烯在极稀溶液中缓慢结晶可得到 单晶；从熔体中结晶通常得到 球晶；在极高压力下挤出得到 伸直链片晶；在溶液中强烈搅拌常常形成 串晶。

7. 高分子液晶根据介晶元在分子链中的位置不同，可分为 主链液晶 与 侧链液晶。  
高分子液晶根据分子排列方式和有序程度不同，可分为 近晶型、向列型、胆甾型 三类。  
向列相高分子液晶具有 长程取向有序，不存在位置有序，可以用 取向矢  $n$  来描述向列相高分子液晶的取向；胆甾相高分子液晶不存在 位置有序，只存在取向有序，但是它的取向是呈现 螺旋状的；近晶相高分子液晶除了具有取向有序外，还存在 部分位置有序。
8. 聚合物球晶在偏光显微镜下观察可发现有 Maltese 黑十字，黑十字消光图案是聚合物球晶 双折射性 和 对称性 的反映。
9. X 射线衍射 的实验事实证明了结晶高聚物有非晶结构，Flory 由 SANS 的实验结果证明了非晶态高聚物是由 无规线团 结构组成的。
10. 随着高分子链柔顺性的增加，聚合物的 熔点降低，结晶能力增强，结晶速率变快。
11. 一种高分子可能由于结晶条件不同而产生不同晶胞，称为 同质多晶现象。  
聚合物出现边熔融边升温的现象是由于 含有一系列不同完善程度的晶体所致。
12. 成核剂 和 淬火 能减小球晶尺寸；而 退火 用于增加结晶度，提高结晶完善程度和消除内应力。分子链的对称性越高，越容易 形成晶体；分子链的规整性越好，越容易 结晶。
13. 共聚使 PE 的结晶能力 下降、结晶度 减小、室温溶解能力 增加、链的规整性 变差。
14. 当向 PP 内加入抗氧剂时，抗氧剂一般只存在 非晶区，这有利于抗氧剂产生作用；无规线团的极限特征比为 6.76；高分子内旋转受阻程度越大，其均方末端距 越大。
15. 随着聚合物的柔顺性增加，链段长度 减小、刚性比值 减小、无扰尺寸 减小、极限特征比 减小。
16. 用 X 射线法表征结晶聚合物，结果出现 拜德环 和 弥散环 共存，这说明结晶聚合物中 晶区 和 非晶区 共存。
17. 高分子链有 5 种构象，即 顺式重叠构象、偏式重叠构象、反式构象、左旁式构象 和 右旁式构象；结晶一般使塑料冲击强度 下降，但使橡胶的抗张强度 提高；结晶使溶剂性 提高，抗渗透性 提高，耐热性能 提高。取向是 一维或二维 的有序化，而结晶是 三维 有序。
18. 牵伸使分子 取向，大幅度提高 纤维强度；热定型使 部分链段解取向，使纤维获得 弹性。
19. 聚合物的片晶是由 折叠链 组成的，晶片表面的分子链折叠部分是 不规则的，晶片内部分子链是 有序排列的，晶片的厚度增加意味着晶体的完善性 增加，则晶体的熔点将 提高。
20. 稀释剂使结晶聚合物的熔点 下降，稀释剂的溶解性越好，聚合物结晶的熔点 越低。  
嵌段共聚物的熔点比均聚物熔点 只是稍有降低，交替共聚物的熔点比均聚物 有急剧的降低。  
所以，对于相同组成的共聚物 组成的序列分布 也会对共聚物的熔点产生影响。  
聚合物沿取向方向的拉伸强度和模量 提高；但与取向方向垂直的方向上的强度和模量 降低。

## 聚合物的分子运动

聚合物的运动单元具有多重性，其运动单元可以是侧基、支链、链节、链段和整个高分子，聚合物的分子运动是一个松弛过程。

随着温度的变化，聚合物呈现三种不同的力学状态，即玻璃态、高弹态和黏流态。

从分子运动的观点来看，聚合物的不同力学状态是由于运动单元处在不同的运动状态形成的。

玻璃化温度以下，分子运动的能量很低，链段运动被冻结，只有支链、侧基和小链节能运动，高分子不能实现构象转变；玻璃化温度至黏流温度之间，链段能够运动，但分子链仍不能运动；黏流温度以上，所有的运动单元，包括整个分子都可以运动。

常用来测定玻璃化温度的方法有膨胀计法、DSC法和DMA法。

对于聚合物的玻璃化转变现象，自由体积理论认为：聚合物的体积由高分子占有体积和未

被高分子占有的自由体积组成。当聚合物冷却时，起先聚合物已占体积和自由体积逐渐减小，到玻璃化温度时，自由体积将到达一最低值，这时聚合物进入玻璃态。在玻璃态下，自由体积被冻结，并保持一恒定值，此时只有聚合物分子的已占体积随温度下降而减小。

聚合物的玻璃化温度是自由体积达到某一临界值时的温度，聚合物玻璃态是等自由体积状态。

WLF方程定义的自由体积分数为2.5%。

玻璃化温度是高分子的链段从冻结到运动的一个转变温度，而链段的运动是通过主链的单键内旋转来实现的。如引入刚性或极性基因、交联和结晶都使玻璃化温度升高，而增加高分子链柔性的因素，如加入增塑剂、引入柔性基因等都使玻璃化温度降低。

高聚物的流动是通过链段的协同运动来实现的，

当相对分子质量很小时，黏流活化能随相对分子质量增大而增大；但在聚合物的相对分子质量范围内，高聚物的黏流活化能不能随相对分子质量而变化。

分子链越柔顺，黏流温度越低；聚合物的相对分子质量越大，黏流温度越高。

柔性聚合物的熔体黏度对剪切速率更为敏感，熔体黏度下降明显；

刚性聚合物的黏流活化能较大，因此对温度更加敏感，随着温度的升高，黏度下降明显。

聚合物的熔体黏度与温度之间的关系可以用Arrhenius公式描述。

但在聚合物的黏流温度以下，Arrhenius公式不再适用；WLF方程可以很好地描述高聚物在玻璃化温度到玻璃化温度+100℃范围内黏度与温度之间的关系。

【韦森堡效应（爬杆现象）、巴拉斯效应（挤出物胀大）以及熔体的不稳定流动和熔体破裂

都是由于聚合物熔体在流动过程中的弹性效应引起的】

## 简答题

1. 简述聚合物的分子运动特点。

答：聚合物的分子运动的特点是：a、运动单元具有多重性。聚合物的运动单元可以是侧基、支链、链节、链段和整个分子等。B、高分子热运动是一个松弛过程。在一定的外界条件下，聚合物从一种平衡状态通过热运动达到与外界条件相适应的新的平衡态，这个过程不是瞬间完成的，需要一定的时间。C、高分子热运动与温度有关。随着温度的升高，高分子运动的松弛时间缩短。

2. 试用自由体积理论解释聚合物的玻璃化转变。

答：根据自由体积理论，液体或固体物质的体积是由两部分组成的：一部分是被分子占据的体积，称为已占体积，另一部分是未被占据的以“孔穴”形式分散于整个物质之中的自由体积。正是由于自由体积的存在，分子链才可能通过转动和位移而调整构象。自由体积理论认为，当高聚物冷却时，起先自由体积逐渐减少，到某一温度时，自由体积将达到最低值，这时高聚物进入玻璃态。在玻璃态下，由于链段运动被冻结，自由体积也被冻结，并保持一恒定值。因此，对任何高聚物，玻璃化温度就是自由体积达到某一临界值时的温度，高聚物的

玻璃态可视为等自由体积状态。

3. 何谓玻璃化转变温度？简述一种测量聚合物玻璃化转变温度的方法。

答：聚合物玻璃态与高弹态之间的转变即为玻璃化转变，对应的转变温度为玻璃化转变温度。

玻璃化转变温度可以用差热分析测量，其基本原理是在等速升温的条件下，连续测定被测试样与惰性基准物之间的温度差  $\Delta T$ ，并以  $\Delta T$  对试样温度  $T$  作图，即得差热曲线，曲线上出现一台阶，台阶处所对应的温度即为玻璃化温度。

4. 试从分子运动的观点说明非晶态聚合物的三种力学状态和两种转变。

答：在玻璃态下（实际温度小于玻璃化温度），由于温度较低，分子运动的能量很低，不足以克服主链内旋转的位垒，因此不足以激发起链段的运动，链段处于被冻结的状态，只有那些较小的运动单元，如侧基、支链和小支链能运动。当受到外力时，由于链段运动被冻结，只能使主链的键长和键角有微小的改变，形变是很小的。当外力除去后，形变能立刻回复。

随着温度的升高，分子热运动的能量增加，当达到某一温度（即玻璃化温度）时，链段运动被激发，聚合物进入高弹态。在高弹态下（实际温度大于玻璃化温度），链段可以通过单键的内旋转和链段的运动不断地改变构象，但整个分子仍然不能运动。当受到外力时，分子链可以从蜷曲状态变为伸直状态，因而可发生较大形变。

温度继续升高（实际温度大于黏流温度），整个分子链也开始运动，聚合物进入黏流态。这时高聚物在外力作用下便发生黏性流动，它是整个分子链相互滑动的宏观表现。外力除去后，形变不能自发回复。

玻璃化转变就是链段由运动到冻结的转变；流动转变是整个分子链由冻结到运动的转变。

5. 试述升、降温速率对聚合物玻璃化转变温度的影响。

答：升温（或降温）速率加快，测得的玻璃化温度向高温方向移动；反之，升温（或降温）速率减慢，测得的聚合物的玻璃化温度向低温方向移动。

6. 试述温度和剪切速率对聚合物剪切黏度的影响，并讨论不同柔性的聚合物的剪切黏度对温度和剪切速率的依赖性差异。

答：聚合物的剪切黏度随温度的升高而降低。在通常的剪切速率范围内，聚合物的剪切黏度也是随剪切速率的增大而降低的。只有在极低的（接近于零）和极高（趋于无穷大）的剪切速率下，聚合物的黏度才不随剪切速率的变化而变化。

不同柔性聚合物的剪切黏度对温度和剪切速率的依赖性是不同的：柔性的高分子链在剪切力的作用下容易沿外力方向取向，使黏度明显下降；而刚性高分子则下降得很不明显。

刚性高分子的黏流活化能大，其剪切黏度对温度极为敏感，随着温度的升高，剪切黏度明显下降；而柔性高分子的黏流活化能小，其剪切黏度随温度的变化较小。

7. 试述影响聚合物黏流温度的结构因素。

答：影响聚合物黏流温度的结构因素有：

- A、高分子链的柔性。高分子链的柔性越好，链的单键内旋转越容易进行，运动单元链段就越小，流动活化能也就越低，聚合物在较低的温度下就能实现黏性流动。因此，分子链的柔性越好，其黏流温度越低。
- B、高分子的极性。高分子的极性越大，分子间的相互作用越大，其黏流温度也越高。
- C、相对分子质量。相对分子质量越大，高分子链越长，整个分子链相对滑动时摩擦阻力就越大，需要在更高的温度下才能发生黏性流动，即黏流温度越高。

8. 试述聚合物相对分子质量对其零切黏度的影响。

答：总的来说，聚合物的零切黏度随相对分子质量的增大而增大。但在不同的相对分子质量范围，其影响的程度不一样。在零切黏度与相对分子质量的关系中，存在一个临界相对分子质量：

9. 在同一坐标轴上画出高相对分子质量（曲线 1）和低相对分子质量（曲线 2）

的同一非晶态聚合物的温度—形变曲线，并在温度坐标轴上标出它们的玻璃化转变温度和黏流温度的大概温度

答：聚合物的相对分子质量对玻璃化温度和黏流温度的影响有所不同。

相对分子质量增加，聚合物的玻璃化温度升高，特别是当聚合物的相对分子质量较小时，这种趋势更为明显。但是当相对分子质量超过一定程度后，特别是在聚合物的相对分子质量范围内，玻璃化温度的增加就不明显了。而黏流温度则是随相对分子质量的增加而持续升高的。而高相对分子质量样品的黏流温度高于低相对分子质量样品，因此其高弹态区域要宽一些。

10. 分别画出牛顿流体、胀塑性流体、假塑性流体和宾汉流体的流动曲线。

答：

11. 为什么聚合物通常都有一个相对确定的玻璃化温度，而没有一个确定的黏流温度？

答：随着相对分子质量的增加，玻璃化温度会升高，特别是在较低的相对分子质量范围内，这种影响较为明显，但是当相对分子质量增加到一定程度后，玻璃化温度随相对分子质量的增加就不明显了。在通常的聚合物相对分子质量范围内，玻璃化温度随相对分子质量的变化很小。而聚合物的黏流温度是整个分子链开始运动的温度，相对分子质量对黏流温度的影响比较明显。相对分子质量越大，黏流温度就越高。聚合物具有多分散性，即聚合物是由一系列相对分子质量不同的同系物组成的，由于在高相对分子质量范围内，玻璃化温度与相对分子质量无关，因此聚合物具有一个明确的玻璃化转变温度，而不同相对分子质量的组分具有不同的黏流温度。因此，具有多分散性的非晶态聚合物没有明晰的黏流温度，而往往是一个较宽的软化区域，在此温度区域内，均易于流动，可进行成型加工。

是非题

- 1、聚合物的黏流活化能反映的是聚合物熔体黏度对温度的敏感性，黏流活化能越大，熔体黏度对温度越敏感，即升高温度，引起的黏度下降越明显。  
黏流活化能的大小本身并不对应于熔体黏度的大小。
- 2、聚合物的流动与小分子是不同的，聚合物的流动是通过链段的相继跃迁实现的，而不是通过分子的整体跃迁。
- 3、聚合物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。这种流动方式并不需要在高聚物熔体中产生整个分子链那样大小的空穴，而只需要如链段大小的空穴就可以了。  
不同相对分子质量的同种聚合物，其链段大小基本相同，因此在聚合物的相对分子质量范围内，高聚物的 黏流活化能 与相对分子质量无关。
- 4、黏流温度是整个高分子链开始运动的温度，相对分子质量越大，分子链运动时的内摩擦



阻力也越大，通过链段的协同运动而产生流动也越困难，因此 黏流温度 随相对分子质量的增大而上升。

- 5、玻璃化转变是高聚物普遍存在的一种现象，但并不是高聚物特有的现象。除了高聚物之外，许多其他物质也呈现出同样的玻璃化转变现象。虽然聚合物的玻璃化转变温度与相对分子质量有关，但是玻璃化转变现象与聚合物的相对分子质量并无关系，无论是高相对分子质量聚合物，还是低相对分子质量聚合物，都存在玻璃化转变。
- 6、由于结晶性的聚合物也难以形成 100%的晶体，任何结晶性的聚合物都存在非晶区，随着温度的变化，非晶区也会发生玻璃化转变。因此，玻璃化转变现象在高聚物中是普遍存在的，结晶性聚合物也存在玻璃化温度。
- 7、聚合物熔体属于假塑性非牛顿流体，其表观黏度是随着剪切速率的增大而减小的。零切黏度是剪切速率趋近于零时的黏度，因此其零切黏度大于其表观黏度；而对于膨胀性的非牛顿流体，其表观黏度是随剪切速率的增大而增大的，其零切黏度则小于表观黏度。
- 8、聚合物的黏流温度具有准确的定义，即高弹态与黏流态之间的转变温度。但是由于黏流温度受相对分子质量的影响非常明显，随着相对分子质量的增大，黏流温度显著升高。而聚合物的相对分子质量具有多分散性，所以实际上非晶高聚物没有明晰的黏流温度。
- 9、低分子液体流动所产生的形变是完全不可逆的。由于高聚物的流动并不是高分子链之间简单的相对滑移，而是各个链段分段运动的总结果。在外力作用下，高分子链不可避免地要顺外力的方向有所伸展，也就是说，在高聚物进行粘性流动的同时必然会伴随一定量的高弹形变，外力消失后，这部分形变是可回复的。

#### 图示题

- 1、分别画出下列两种情况下聚合物的温度形变曲线，并标明玻璃化温度、熔点和黏流温度的大概位置。

A、结晶度 >50%，熔点 >黏流温度； B、结晶度 <50%，熔点 <黏流温度

说明：由于结晶度大于 50%，因此在聚合物中，结晶相为连续相，虽然非晶区也存在玻璃化转变，但是在温度形变曲线上没有转折。对于样品（A），由于其熔点高于其黏流温度，在聚合物熔化之前，不能发生流动，因此没有高弹态。当温度高于熔点时，直接进入黏流态。对于样品（B），由于其黏流温度高于其熔点，因此，当聚合物熔融后，先进入高弹态，当温度高于黏流温度后，进入黏流态。

- 2、在同一坐标上画出牛顿流体、假塑性流体、膨胀性流体的表观黏度与剪切速率之间的关系曲线。

解：牛顿流体的黏度不随剪切速率

而发生变化，为一常数，在黏度 -

剪切速率图上为一平行于剪切速率

轴的直线；假塑性非牛顿流体的黏度随剪切速率的增大而降低；

膨胀性流体的黏度随剪切速率的增大而增大。



3、画出聚合物的熔体黏度与相对分子质量之间的关系曲线。

4、有两种交联程度不同的天然橡胶，已知样品 1 的交联度高于样品 2，试在同一坐标轴上画出这两种天然橡胶样品的温度—形变曲线，并标明两者的玻璃化温度。

说明：交联度增加，玻璃化温度增加，因此样品 1 的玻璃化温度较高。交联聚合物不能熔融流动，因此没有黏流态，经过玻璃化转变后进入高弹态。由于样品 1 的交联度高，因此其模量也较高，相同外力下的形变较小。

#### 问答题

1、为什么改变测试条件或影响测得的玻璃化温度值？

答：由于玻璃化转变不是热力学的平衡过程，而是与实验时间标尺有关的松弛行为，因此它依赖于测试条件。改变测试条件，测得的玻璃化温度值将有所不同。

2、相对分子质量对聚合物的玻璃化温度有何影响？解释其中的原因。

答：相对分子质量增加时，玻璃化温度升高，特别是相对分子质量较低时，这种影响更为明显。当相对分子质量超过一定值后，玻璃化温度的变化就不显著了。

相对分子质量对玻璃化温度的影响可用 端基效应 来解释，处于分子链末端的链段比中间的

链段受到的限制要小，活动能力更大，或者说末端链段周围的自由体积比链中间的大。

相对分子质量增加，链端链段的比例很小，自由体积也减小，因此玻璃化温度升高。但是当相对分子质量增大到一定程度后，链端链段的比例很小，其影响可忽略不计，相对分子质量对玻璃化温度的影响就不明显。

3、试述用 DSC测定聚合物玻璃化温度的原理和方法。

答：用 DSC测定玻璃化温度依据的原理就是：

聚合物在玻璃态和高弹态具有不同的恒压热容。测试方法是，以恒定的升温速率对样品进行升温，记录样品的热容随温度的变化曲线，在曲线转折处的温度就是玻璃化温度，如右图。

4、为什么合成聚合物要控制相对分子质量？

答：相对分子质量对聚合物的力学性能和加工性能都有重要影响。聚合物的相对分子质量越大，则机械强度越高。但是，聚合物的相对分子质量增加后，分子间的作用力也增强，聚合物的流动温度和熔体黏度也上升，从而使聚合物的加工变得困难。因此，聚合物的相对分子质量不宜过大，应兼顾使用和加工两方面的要求，对聚合物的相对分子质量进行控制。

5、为什么聚丙烯腈只能用溶液纺丝，不能用熔融纺丝，而涤纶树脂可以用熔融纺丝？

答：聚丙烯腈是一种强极性的高分子，分子之间的相互作用很强，因此其黏流温度很高，而且熔体黏度很大。此外，聚丙烯腈热分解温度较低，高温下容易降解。如果使用熔融纺丝，

需要很高的纺丝温度，从而导致聚丙烯腈的快速降解，使得纺丝后纤维性能大为下降，从而失去使用价值，因此聚丙烯腈不能用熔融纺丝。而涤纶树脂（聚对苯二甲酸乙二醇酯【PET】）的主链中含有柔性的酯基，使得分子链具有一定的柔性，而且分子的极性较小，分子间的相互作用较弱，其流动温度相对较低。此外，聚对苯二甲酸乙二醇酯具有较好的热稳定性，分解温度较高，因此可以用熔融纺丝。

6、在聚碳酸酯和聚甲醛的加工中，为了降低其熔体黏度，增大其流动性，应该采用什么方法更为有效？

答：从分子结构可以看出，聚甲醛是一个柔性高分子，而聚碳酸酯则是刚性高分子，因此聚碳酸酯的黏流活化能要远大于聚甲醛，在外力作用下，聚甲醛分子更容易取向。因此，对于聚甲醛可以采取增大剪切速率的方法降低其熔体黏度；而对于聚碳酸酯，则可以采取升高温度的方法增大其流动性。

7、在黏流温度以下，聚合物的黏度为什么不能用 Arrhenius 公式进行计算？

答：聚合物的流动是靠链段的协同跃迁来实现的，这取决于链段跃迁的能力和跃迁链段周围是否有可以接纳它跃入的“空穴”。在黏流温度以上的较高温度下，高聚物内部的自由体积较大，后一条件是充分的，因此链段跃迁的速率仅取决于前一因素。这类似于一般的活化过程，因而可以用描述一般速率过程的 Arrhenius 方程来计算黏度，黏流活化能为一常数。而当温度降低到黏流温度以下时，自由体积急剧减小，第二个条件变得不充分，这时链段的跃迁过程不再是一般的活化过程，黏流活化能也不再是一常数，因此不能用 Arrhenius 方程来计算其黏度。

8、为什么聚合物熔体的黏度会随剪切应力增大而降低？

答：因为高分子是长链分子，在剪切应力的作用下，容易通过链段运动而取向，导致黏度下降，剪切应力越大，取向程度越高，黏度下降越明显，因此聚合物熔体黏度会随剪切应力增大而降低。

9、为什么高聚物的相对分子质量对黏流活化能几乎没有影响，对黏流温度却有一定的影响？

答：物质的流动是通过分子向周围空穴的跃迁来实现的，黏流活化能就是分子向空穴跃迁时克服周围分子的作用所需要的能量。高聚物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，高聚物的流动单元是链段。因此高聚物的黏流活化能表示的是链段向空穴跃迁时克服周围分子的作用所需要的能量。对于同一聚合物，其链段单元的大小相差不大，也就是说相对分子质量增大，链段大小不变，黏流活化能也几乎不变。因此，高聚物的相对分子质量对其黏流活化能的影响较小。

而黏流温度是聚合物开始流动的温度，也就是分子链开始运动的温度，相对分子质量越大，为实现黏性流动所需要协同运动的链段数就越多，分子之间的相互运动需要克服的摩擦阻力也越大，因此必须在更高的温度下才能流动，所以，相对分子质量对黏流温度的影响较大。

10. 试讨论非晶、交联和增塑高聚物的温度形变曲线的各种情况（考虑相对分子质量、交联度和增塑剂含量不同的情况）

答：a、非晶态聚合物具有典型的三种力学状态和两个转变。由于相对分子质量对玻璃化温

度和黏流温度都有影响，但影响的程度又不同，因此非晶态聚合物的相对分子质量对温度—形变曲线的影响要视相对分子质量范围而定。这里只讨论在聚合物相对分子质量范围的情况。在聚合物的相对分子质量范围内，相对分子质量对玻璃化温度的影响不明显，因此不同相对分子质量的聚合物具有近似相同的玻璃化温度，但是黏流温度却随相对分子质量的增加而明显增大。

B、对于交联聚合物，交联度对温度—形变曲线具有重要的影响。交联高聚物是不能熔融的，因此交联高聚物没有流动转变，不会出现黏流态（这里不讨论交联度极低的极端情况）。

由于随着交联度的增加，玻璃化温度有所上升，交联度较高的聚合物会在较高的温度进入高弹态。此外，交联度较高的聚合物模量较高，因此，在高弹态平台区的形变随交联度的增大而减小。

C、在聚合物中加入增塑剂，会导致玻璃化温度和黏流温度的大幅下降，因此随着增塑剂含量的增加，温度—形变曲线会向低温方向移动。而且，由于增塑剂的加入，导致模量降低，因此随着增塑剂含量的增加，高弹态平台区的形变增大。

11. 聚苯乙烯 (PS) 与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的玻璃化温度相近，但在温度—形变曲线上，聚苯乙烯的高弹区温度范围却比聚甲基丙烯酸甲酯的窄，为什么？

答：聚苯乙烯与聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化温度相近，说明它们的温度—形变曲线在相同的温度区域里经历玻璃化转变。但是聚甲基丙烯酸甲酯的极性比聚苯乙烯大，因此聚甲基丙烯酸甲酯分子之间的相互作用较强，其流动温度要比聚苯乙烯高，其温度—形变曲线在更高的温度下才发生流动转变，所以聚甲基丙烯酸甲酯的高弹区范围比聚苯乙烯宽。

12. 右图为某聚合物的温度—形变曲线，试根据该聚合物在加热过程中的形变特点判断其结构特征以及加热过程中聚集态结构的变化，并指出，，，所对应的转变温度的本质和 A, B, C, D, E, F, G, H 各个区域聚合物的聚集态结构。

解：从温度—形变曲线可以判断，该聚合物在

加热前是一种处于非晶玻璃态的、但是具有结晶能力的聚合物。

该聚合物在加热前处于玻璃态，加热到温度时发生玻璃化转变，聚合物进入高弹态，温度继续升高，其形变几乎保持不变。当温度升高到时，该聚合物开始结晶，由于结晶的出现，聚合物的模量增大，因此在恒定外力下的形变逐渐减小。当结晶完成后，聚合物的形变又保持不变，出现第二个平台区（D）。到温度时，聚合物的晶区开始熔化，由于其熔点低于黏流温度，因此，聚合物完全熔融后，又重新回到高弹态（F），当温度升高到时，聚合物发生流动转变，最后进入黏流态。

从上述分析可以看出，四个转变温度的本质为：

各个不同区域对应的聚集态结构或者转变为：

A：玻璃态； B：高弹态； C：结晶区（聚合物进行结晶的区域），聚合物的结晶度逐渐增大； D：结晶完成区，聚合物的结晶度不再发生变化；

E：熔融区，聚合物的晶区逐渐熔化； F：高弹区； G：流动转变区； H：黏流态。

13. 如果某种聚合物的玻璃化温度低于室温，通常可用作橡胶，而聚乙烯的玻璃化温度接近零下 70 C，却只能用作塑料，为什么？

答：具有较低玻璃化温度只是聚合物用作橡胶材料的结构特征之一，而要能够产生橡胶高弹性必须具备的另一结构特征，就是在常温下不易结晶。聚乙烯由于分子结构简单、对称性高、分子链柔性好，常温下极易结晶，而且结晶度又较高。虽然其玻璃化温度很低，常温下非晶区处于高弹态，但是在晶格的束缚下，链段难以运动，在外力作用下呈现不出高弹形变，因此也就不能用作橡胶。正是由于其结晶特性，在其熔点以下均具有较好的力学性能，即较高的模量和强度，因此可用作塑料。

14. 顺丁橡胶、天然橡胶和丁苯橡胶的玻璃化温度分别为 —85 C、-73 C、-61 C，从结构上解释其高低顺序。

答：顺丁橡胶和天然橡胶的重复单元分别为：

由于天然橡胶的主链结构与顺丁橡胶一样，但是其重复单元上多了一个侧甲基，增加了主链内旋转位垒，柔性下降，因此天然橡胶的玻璃化温度比顺丁橡胶高。丁苯橡胶是丁二烯与苯乙烯的共聚物，与天然橡胶相比，主链中孤立双键的数目有所下降；侧基为苯基，位阻效应更大，这两方面的因素都导致丁苯橡胶的柔性不如天然橡胶的好，其玻璃化温度高于天然橡胶。

15. 将聚乙烯进行氯化，随着氯化度的增加，氯化聚乙烯的玻璃化温度上升，但当氯化度增加到一定程度后，玻璃化温度反而随着氯化度的增加而降低，为什么？

答：聚乙烯分子是非极性的，通过氯化引入氯原子后，变成了极性分子。氯化反应主要是氯原子取代氢原子的取代反应。在氯化初期，主要是发生一取代反应。随着取代的氯原子数目的增加，分子的极性增强，分子之间的相互作用也增强。同时随着取代氯原子的增多，空间位阻效应也越来越明显，阻碍分子链的内旋转。因此分子链的刚性增大，玻璃化温度升高。但是当氯化达到一定程度后，就会发生二取代反应，即已经发生一取代的叔碳原子的氢原子再被氯原子取代。如果两个氯原子在同一碳原子上对称取代，则分子极性会部分抵消，而且分子链之间的距离也会增大，导致分子间力下降，分子链柔顺性反而上升。随着氯化反应的进行，氯原子在分子链上对称分布的比例增加，导致分子链柔性增大，玻璃化温度反而下降。

16. 比较下列聚合物玻璃化温度的大小，并对结果加以解释：

1) 聚乙烯 < 聚丙烯 < 聚苯乙烯

理由：可以看出它们的主链都是由饱和的 —C—C— 键组成，但是侧基的大小不同，由氢原子 --> 甲基 --> 苯基，体积依次增大，主链内旋转阻力也越来越大，分子链的柔性依次降低，因此聚苯乙烯的玻璃化温度最高，聚乙烯的最低。

2) 聚二甲基硅氧烷 < 聚甲醛 < 聚乙烯

理由：主链结构对分子链柔顺性的影响十分显著。由于氧原子周围没有其他的原子和基团，而且 Si—O 键的键长比 C—O 大，C—O 键长比 C—C 大。因此 Si—O 键的内旋转比 C—O 容易，而 C—O 键又比 C—C 键容易，也就是说聚二甲基硅氧烷的柔顺性最好，其次是聚甲醛，再次是聚乙烯。故聚乙烯的玻璃化温度最高，聚二甲基硅氧烷的最低。

### 3) 聚丙烯酸甲酯 < 聚甲基丙烯酸甲酯

理由：聚甲基丙烯酸甲酯比聚丙烯酸甲酯多了一个侧甲基，而且季碳原子上是不对称取代，因此空间位阻增加，聚甲基丙烯酸甲酯分子链刚性增强，因此玻璃化温度比聚丙烯酸甲酯高。

### 4) 聚甲基丙烯酸甲酯 > 聚甲基丙烯酸乙酯 > 聚甲基丙烯酸丙酯

理由：这三种聚合物的主链结构完全相同，只是侧基大小不同。由于取代基是柔性的，侧基越大，则柔性越大，这种柔性侧基的存在相当于起了增塑的作用，使玻璃化温度下降。因此，聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化温度最高，聚甲基丙烯酸丙酯的最低。

### 5) 聚异丁烯 < 聚丙烯

理由：虽然聚异丁烯相比于聚丙烯多了一个侧甲基，但是由于两个侧甲基是在同一碳原子上对称取代，导致分子链间距离增大，分子间相互作用减弱。主链内旋转位垒反而比单取代时小，链的柔顺性回升，因此聚异丁烯的玻璃化温度低于聚丙烯。

### 6) 聚丙烯 < 聚氯乙烯 < 聚丙烯腈

理由：这三种聚合物都是单取代，其主链结构相同，但是取代基的极性不同， $-\text{CH}_3$ ， $-\text{Cl}$ ， $-\text{CN}$  的极性依次增强，分子间作用力也依次增大。因此聚丙烯的玻璃化温度最低，聚丙烯腈最高。

### 7) 尼龙 10 < 尼龙 6

理由：分子间氢键可使玻璃化温度显著升高，尼龙 6 的重复单元中含有 5 个亚甲基，而尼龙 10 含有 9 个亚甲基，因此尼龙 6 的氢键密度将比尼龙 10 高，故尼龙 6 的玻璃化温度高于尼龙 10。

### 8) 聚丙烯 < 聚氯乙烯 < 聚乙烯醇

理由：这三种聚合物都是单取代，其主链结构相同。但聚氯乙烯的分子极性比聚丙烯强，而聚乙烯醇分子之间可以形成氢键，因此聚乙烯醇的玻璃化温度最高，聚丙烯最低。

9) 聚丙烯酸 < 聚丙烯酸锌

理由：聚丙烯酸锌中含有离子键，分子间相互作用力远大于聚丙烯酸，因此聚丙烯酸锌的玻璃化温度远高于聚丙烯酸。

## 高分子溶液

### 聚合物的溶解

高聚物的溶解过程要经过两个阶段，先是溶剂分子渗入高聚物内部，使高聚物体积膨胀，称为溶胀。然后才是高分子均匀分散在溶剂中，形成完全溶解的分子分散的均相体系。聚合物的溶解性与相对分子质量、聚合物的结构以及聚集物的结构以及聚集态结构有关。【交联度大，溶胀度小；交联度小，溶胀度大】

聚合物的溶解特点可以用热力学加以解释：

当极性聚合物溶于极性溶剂时，高分子与溶剂分子间的相互作用很强烈，溶解时放热，

$H < 0$ ，因此， $G < 0$ ，溶解能够进行；

而非极性聚合物的溶解过程一般是吸热的， $H > 0$ ，因此，只有当  $H < T S$  时，溶解才能自发进行。【升高温度或减小  $H$  能使  $G < 0$ ，有利于溶解。可以根据极性相近和相似相溶的原则来选择溶剂。】

内聚能密度的平方根定义为溶度参数，用  $\delta$  来表示。

聚合物的溶度参数可以用稀溶液黏度法和平衡溶胀度进行测定。

### 高分子溶液的热力学性质

理想溶液：是指组成溶液的各种分子间的内聚能完全相同，即溶质分子间、溶剂分子间及溶质分子和溶剂分子间的相互作用能完全相同；在溶解过程中没有焓的变化；溶剂分子与溶质分子的摩尔体积相同；并且在溶解过程中也没有体积变化。

实际的高分子溶液不是理想溶液，它们之间存在偏差。

Huggins 参数  $\chi_1$ ，反映高分子与溶剂混合时相互作用能的变化【 $\chi_1 = \frac{H}{RT}$  的物理意义：表示当一个溶剂分子放到高聚物中去时所引起的能量变化。】；

第二维利系数  $A_2$  可看作高分子链段与链段之间以及高分子与溶剂之间相互作用的一种量度，它与溶剂化作用和高分子在溶液里的形态有密切关系

过量化学位：高分子溶液 溶剂化学位 变化中相当于 非理想 的部分，它是一个表示高分子溶液偏离理想溶液的参数，用  $\Delta \mu_1$  表示：

当时， $\Delta \mu_1 = 0$ ，聚合物的溶解过程趋于自发完成，相应的溶剂称为良溶剂；

当时， $\Delta \mu_1 > 0$ ，聚合物的溶解过程趋于困难，相应的溶剂称为劣溶剂

状态：又称为无扰状态，即此时高分子链段与链段之间的相互作用等于高分子链段与溶剂之间的相互作用，则高分子与高分子可以与溶剂分子一样彼此接近，互相贯穿，这时排斥体积为零，相当于高分子处于无扰状态。

高分子处在状态下的溶剂为溶剂；状态下的温度为温度。

溶液是一种假的理想溶液。

无扰均方末端距：即无扰状态下，高分子的均方末端距

溶胀因子：高分子链在温度  $T$  时的根均方末端距与在状态下的无扰根均方末端距之比

在良溶剂中， $T > T_\theta$ ， $\alpha > 1$ ，高分子链处在伸展状态，尺寸大于无扰尺寸；

在不良溶剂中， $T < T_\theta$ ， $\alpha < 1$ ，高分子处在收缩状态，尺寸小于无扰尺寸；

在溶剂中， $T = T_\theta$ ， $\alpha = 1$ ，高分子处在无扰状态。

## 聚合物相对分子质量的测定

端基分析法是测定相对分子质量的绝佳方法，测得是数均相对分子质量。

膜渗透压法

黏度法测定相对分子质量的原理是 **MHS** 方程：

$$\left[ \eta \right] = KM$$

## 聚合物相对分子质量分布

凝胶渗透色谱（**GPC**）的分离机理是体积排斥，其标定方程：

$$\ln M = A - BV \quad (\text{其中，} V \text{ 为淋出体积})$$

增塑剂：就是添加到聚合物种使其塑性增大的物质。

增塑作用：是由于增塑剂的加入导致高分子链间的相互作用减弱。

### 名词解释

高分子溶液：是聚合物以分子状态分散在溶剂中所形成的均相混合物

溶度参数：是内聚能密度的平方根。溶剂与溶质的溶度参数越接近，越可能相互溶解。

高分子溶液中溶剂的化学位变化含有两部分，一部分相当于理想溶液中溶剂的化学位变化，另一部分相当于非理想溶液的部分，非理想溶液的部分称为：过量化学位。

熔融纺丝：是指将聚合物加热熔融，然后由喷丝头喷成细丝，经冷凝牵引称为纤维。

$Z$  均相对分子质量：是以  $Z$  值为统计权重的平均相对分子质量

分布指数宽度：是指聚合物试样中各个级分相对分子质量与平均相对分子质量之间的差值的平方平均值。分布宽度指数越大，聚合物试样相对分子质量分布越宽。

相对黏度：是指溶液黏度与纯溶剂黏度之比。

高临界共溶温度：是指高温互溶，低温分相的临界共溶温度，用 **UCST** 表示。

分配系数：是指凝胶色谱柱中被溶质分子进入的孔洞体积部分与总孔洞体积之比。

柱效：是指色谱柱的分离效率，用单位柱长的理论塔板数 **N** 表示。

### 是非题

高分子溶液的性质随浓度的不同而不同。



高分子溶液的浓度不同，其黏度和稳定性是不同的。高分子溶液浓度小，其黏度小，溶液稳定；高分子溶液浓度大，其黏度大，溶液稳定性下降。

交联聚合物的交联度越大，其张力越大，溶剂分子渗入越困难，溶胀度就越小。

**Hildebrand** 溶度公式只适用于非极性聚合物溶液的混合热的计算。

理想溶液的溶剂与溶剂，溶质与溶质及溶剂与溶质的相互作用能都相等，所以，理想溶液的混合热等于零。

真正的理想溶液在任何温度下都呈现理想溶液行为。而高分子溶液只是在温度时，过量化学位等于零，它的过量偏摩尔混合热和过量偏摩尔混合熵都不是理想值，只是两者的效应刚好相互抵消。高分子溶液是一种假的理想溶液。

平衡溶胀比与温度、聚合物的交联度和性质、溶剂的性质有关。  
温度越高，平衡溶胀比越大；聚合物的交联度越大，平衡溶胀比越小；  
聚合物与溶剂的相互作用越大，平衡溶胀比越大。

相对分子质量分布宽度指数总是大于等于 0。  
膜渗透法是利用稀溶液的依数性测定溶质相对分子质量的方法。

若凝胶色谱柱的载体对溶质有吸附效应，溶质的淋出体积变大，则测定的相对分子质量结果会偏小。

### 选择题

通常地，在常温下，晶态非极性 聚合物溶解最困难。  
晶态非极性聚合物分子排列紧密，溶剂分子渗入困难，且非极性溶剂与非极性高分子相互作用弱，需加热到晶态非极性聚合物熔点才能溶解。

高分子与溶剂混合的实际过程中，体系的体积变化为负的。  
【说明】：纯溶剂中的自由体积比聚合物中的自由体积要大些，混合过程相当于汽化的溶剂分子冷凝到凝聚的聚合物中去，所以，高分子与溶剂混合时的体积变化是负的。

重均相对分子质量 > 黏均相对分子质量 > 数均相对分子质量  
膜渗透压法、沸点升高法测得的是数均相对分子质量；稀溶液黏度法测得的是黏均相对分子质量；光散射法测得的是重均相对分子质量。  
逐步沉淀法分级，最先得到的聚合物级分的相对分子质量最大。  
说明：逐步沉淀法分级，在溶剂中逐步加入非溶剂，混合溶剂的溶解能力逐步降低，而聚合物相对分子质量越大，其溶解度越小，所以，最先沉淀析出得到的聚合物级分的相对分子质量最大。

两试样的凝胶渗透色谱的淋出体积相等，则其溶质分子的流体力学体积相等。

有某聚合物三个试样，相对分子质量分别为  $M_1, M_2, M_3$ ，若  $M_1 > M_2 > M_3$ ，在相同条件下，用膜渗透压法分别测定它们的相对分子质量，以  $\pi / RTc$  对  $c$  作图，得到的直线的截距为相对分

子质量的倒数，故其相对分子质量越大，直线的截距越小。 【同时高分子的相对分子质量越大，其临界共溶点的浓度也越小。 】

能测定高分子溶液 温度的实验方法有 黏度法、膜渗透法、光散射法和小角激光光散射法 。

与高分子在溶液中的特性黏数有关的是： 高分子相对分子质量、溶剂和温度 。

【高分子相对分子质量越大，其在溶液中的流体力学体积越大，则其特性黏数越大；温度越高，溶剂越良，高分子的溶剂化程度越大，高分子链越伸展，其在溶液中的流体力学体积越大，则其特性黏数越大。 】

聚氯乙烯、聚丙烯腈 的分解温度较低，在未达到流动温度时即已分解，所以，它们不能熔融纺丝。

### 简答题

#### 1、简述聚合物的溶解过程特点。

答：由于高分子比溶剂分子的尺寸大得多，高分子的运动速度要比溶剂分子的慢得多，溶剂分子能比较快地渗透进入聚合物，而高分子向溶剂的扩散却很慢。因此，聚合物的溶解过程要经过两个阶段，首先是溶剂分子渗入聚合物内部，使聚合物体积膨胀，这一过程称为溶胀；然后是高分子均匀分散在溶剂中，形成完全溶解的分子分散的均相体系，即高分子溶液。所以聚合物溶解的过程分两个阶段进行：先溶胀，后溶解。

聚合物相对分子质量大的溶解度小，相对分子质量小的溶解度大。

线性和支化聚合物可以溶解； 交联聚合物只能溶胀， 不能溶解， 交联度大的溶胀度小，交联度小的溶胀度大。 对于非晶态聚合物， 溶剂分子容易渗入高聚物内部使之溶胀和溶解。晶态聚合物溶解困难，加热到熔点附近才能溶解；如果发生强烈的相互作用，例如形成氢键，则在室温下也可溶解。

#### 2、用热力学观点解释非极性聚合物的溶解过程。

答：溶解过程是溶质分子与溶剂分子相互混合的过程，在恒温恒压下，溶解过程能自发进行的必要条件是混合自由能  $G_M < 0$ ，即  $G_M = H_M - T S_M < 0$ 。

因为在溶解过程中， 分子的排列趋向于混乱， 熵的变化是增加的， 即  $S_M > 0$ ，因此，  $G_M$  的正负取决混热  $H_M$  的正负大小和温度  $T$  的高低。

非极性聚合物在非极性溶剂中，由于高分子与溶剂分子相互作用弱；溶解过程一般是吸热的（  $H_M > 0$  ），因此，只有当  $H_M < T S_M$  时，才能满足溶解过程能自发进行的必要条件，即混合自由能。故只有升高温度  $T$  或减小混合热  $H_M$  才能使溶解过程自发进行。

假定混合过程没有体积变化，可沿用小分子的 **Hildebrand** 溶度公式计算混合热  $H_M$

式中，  $V_M$  是指混合后溶液的总体积；为体积分数； 1、2 分别表示溶剂和溶质。

因此只要当非极性聚合物与溶剂的溶度参数越接近， 两者溶度参数相差越小， 相互混合时的混合热  $H_M$  越小，也就越有利于溶解过程的自发进行。

#### 3、聚合物溶剂的选择原则是什么？

答：聚合物溶剂的选择原则是：溶度参数相近原则、极性相近原则和溶剂化原则。

5、 解释为什么  $\delta = 8.1$  的苯乙烯 - 丁二烯共聚物不能溶于  $\delta = 7.1$  的戊烷，也不能溶于  $\delta = 9.1$  的

乙酸乙酯，但却能溶于这两种溶剂的 1 : 1 的混合溶剂中。

答：因为，苯乙烯-丁二烯共聚物的溶度参数 ( $\delta = 8.1$ ) 与戊烷的溶度参数 ( $\delta = 7.1$ ) 和乙酸乙酯的溶度参数 ( $\delta = 9.1$ ) 相差较大，所以，它不能溶解在这两个溶剂中。根据混合溶剂溶度参数估算公式

$$m = \delta_1^2 v_1 + \delta_2^2 v_2$$

其中， $v_1$ 、 $v_2$  分别表示两种纯溶剂的体积分数； $\delta_1$ 、 $\delta_2$  分别是两种纯溶剂的溶度参数。

由上式可知，这两种溶剂以 1 : 1 混合的混合溶剂的溶度参数为  $\delta = 9.1 \times 0.5 + 7.1 \times 0.5 = 8.1$ ，与苯乙烯-丁二烯共聚物的溶度参数相同，根据溶度参数相近原则可知，苯乙烯-丁二烯共聚物可溶于该混合溶剂中。

4、什么叫高分子溶液？它与理想溶液有何本质区别？

答：当  $T = T_c$  时，高分子溶液中溶剂的过量化学位。 Huggins 参数  $\chi_1 = 1/2$ ，第二维利系数  $A_2 = 0$ ，高分子溶液处于 状态，为高分子溶液。高分子溶液某些热力学性质与理想溶液没偏差。但是，真正的理想溶液溶剂分子之间相互能，溶质分子之间相互作用能和溶剂与溶质分子之间相互作用能都相等，在任何温度下都呈现理想行为。而高分子溶液只是，由于高分子链段与溶剂分子之间的相互作用能不等于高分子链段之间相互作用能引起的非理想的过量偏摩尔混合热，过量偏摩尔混合熵都不是理想值，不等于零，只是两者效应正好相互抵消。所以，高分子是一种假的理想溶液，不是真正的理想溶液。

6、交联聚合物为什么会达到溶胀平衡？

答：交联聚合物在溶胀过程中，一方面溶剂力图渗入聚合物内部使其体积膨胀；另一方面，由于交联聚合物体积膨胀导致网状分子链向三维空间伸展，而产生弹性收缩力，力图使分子网收缩。当这两部分相反的作用相互抵消时，达到溶胀平衡。

## 第四章、聚合物的力学性能

大多数材料在变形时有体积变化，拉伸时发生体积膨胀，泊松比在 0.2 到 0.5 之间，橡胶和小分子液体的泊松比接近于 0.5。

热弹效应：橡胶在伸长时会放热，回缩时会吸热，而且伸长时的热效应会随伸长率的增大而增大。

长链大分子是聚合物产生高弹性的最基本条件，除此之外，能发展高弹性的橡胶类聚合物还应该具有如下结构特点：分子具有较好的柔性，分子间的相互作用较弱，分子之间形成交联，常温下不易结晶。

交联橡胶的状态方程描述了交联橡胶的应力应变关系，其方程为：

一个理想的弹性体，当受到外力后，平衡形变是瞬时达到的，与时间无关。【外力除去后，形变立刻回复。】一个理想的黏性体，当受到外力后，形变是随时间线性发展的。【外力除去后，形变不能回复。】

粘弹性材料：介于理想弹性体和理想黏性体之间的高分子材料

蠕变：是指在一定的温度和较小的恒定外力作用下，材料的形变随时间的增加而逐渐增大的现象。【聚合物在蠕变过程中的形变包括普弹形变、高弹形变和黏性流动。】

应力松弛：在温度和形变保持不变的情况下，高聚物内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象。【经过足够长的时间，线性高聚物的应力可以松弛到零；对于交联的高聚物，由于分子间不能滑移，所以应力不会松弛到零，只能松弛到某一数值。】

滞后现象：高聚物在突变应力作用下，形变落后于应力变化的现象

内耗（力学损耗）：在突变应力作用下（发生滞后现象），每一循环变化中所消耗的功

时温等效原理：同一个力学松弛现象，既可在较高的温度下，在较短的时间内观察到，也可以在较低的温度下，在较长的时间内观察到。因此，升高温度与延长观察时间对分子运动是等效的，对高聚物的黏弹行为也是等效的。【移动因子与温度和参考温度，可由 WLF 方程确定。】

玻璃态聚合物在不同的温度范围内可表现出不同的拉伸行为

当温度高于脆化温度  $T_b$  时，发生韧性断裂；当温度低于  $T_b$  时，发生脆性断裂；

在  $T_b$ — $T_g$  范围内发生冷拉，表现出高弹形变，其本质与橡胶的高弹形变一样。

银纹与裂纹存在本质区别，银纹不是真正的裂缝，它的质量不为零，它的内部含有取向的聚合物。【银纹的平面垂直于外力方向，银纹中聚合物的取向方向垂直于裂纹表面，即平行于张应力方向；b、银纹具有可逆性，含银纹的样品在压缩力的作用下或在  $T_g$  以上退火处理，样品的裂纹趋向回缩和消失；c、银纹不一定会引起断裂和破坏，它具有原始试样一半以上的强度；d、产生银纹需要一个最低的临界应力；橡胶增韧塑料的增韧机理主要是银纹机理】

剪切带和银纹都属于塑性形变，是聚合物产生韧性的原因。

柔量：模量的倒数称为柔量，可用来表示形变的难易程度。

零剪切黏度：即剪切速率趋近于零的表观剪切黏度。

松弛时间谱：由于高分子运动单元的多重性，其运动单元的大小不同，相应的松弛时间的长短也不一致。松弛时间的分布是很宽的，在一定范围内可以认为是一个连续的分布，称为松弛时间谱。

银纹：某些聚合物在受到拉伸应力时，会产生许多微小的裂纹，这些裂纹由于光的折射，看上去是发亮的，所以称为银纹。

脆性断裂：在材料出现屈服之前发生的断裂。

滞后环：由橡胶的拉伸—压缩循环的应力—应变曲线所构成的闭合曲线。

简单题

2、试述橡胶的热力学方程的意义，并解释其拉伸过程中的放热效应和具有负的膨胀系数。

答：橡胶的热力学方程是：

其物理意义是：橡胶的张力是由于形变时内能发生变化和熵发生变化所引起的。

因为橡胶的高弹形变是可回复的，即其形变过程是可逆的。在恒温可逆过程中：

而橡胶在拉伸过程中的熵变是减小的，即

故

即橡胶在拉伸过程中放热。

由热力学第一定律可知：体系内能的变化  $dU$  等于体系吸收的热量  $dQ$  减去体系对外所作的功  $dW$ ，即

而橡胶在形变过程中内能和体积几乎不发生变化，即

故

当体系受热时：

则

即体系受热升温时，橡胶收缩，故其具有负的膨胀系数。

3、试讨论聚合物力学损耗对温度与外力作用频率的依赖关系，并举例说明它们在研究聚合物结构与性能关系上的应用。

答：在  $T_g$  以下，高聚物受外力作用形变很小，这种形变主要是由键长和键角的改变引起的，速度很快，几乎完全跟得上应力的变化， $\tan \delta$  很小，所以内耗很小。温度升高，在向高弹态过渡时，由于链段开始运动，而体系的黏度还很大，链段运动时受到摩擦阻力比较大，因此高弹形变显著落后于应力的变化， $\tan \delta$  较大，内耗也大。当温度进一步升高时，虽然形变大，但链段运动比较自由，内耗也小了。因此，在玻璃化转变区域将出现一个内耗的极大值，称为内耗峰。向黏流态过渡时，由于分子之间相互滑移，因而内耗急剧增加。外力作用频率很低时，高分子的链段运动完全跟得上外力的变化， $\tan \delta$  内耗很小，高聚物表现出橡胶的高弹性；在外力作用频率很高时，链段运动完全跟不上外力的变化， $\tan \delta$  内耗也很小，高聚物显得刚性，表现出玻璃态的力学性质。只有在中间区域，链段运动跟不上外力的变化，内耗在一定的频率范围内将出现一个极大值，这个区域中材料的粘弹性表现得很明显。

根据内耗在玻璃化温度附近出现极大值的特点，可以利用聚合物的动态力学性质测定聚合物的玻璃化温度，比如 **DMA**。

5、试讨论提高高分子材料抗张强度及冲击强度的途径。

答：提高高分子材料抗张强度的途径有：

- 1) 从高分子的结构入手：在主链引入芳杂环，增加分子之间的相互作用，交联，增大聚合物的相对分子质量等，都有利于提高抗张强度。
- 2) 对于结晶性的聚合物，提高结晶度可以提高抗张强度。
- 3) 通过取向。
- 4) 加入填料进行增强。
- 5) 与高抗张强度的其他聚合物共混。

提高聚合物冲击强度的途径有：提高聚合物的相对分子质量，取向，适度交联，增塑，共混

等。

#### 是非题

- 1、拉伸试验中，材料横向单位宽度的减小与纵向单位长度的增加之比值为泊松比，泊松比理论上的取值范围为 0—0.5，因此，聚合物的泊松比不可能超过 0.5，一般在 0.2—0.5 之间。
- 2、模量为应力-应变曲线起始部分的斜率，也就是应力与应变的比值，由于应变是没有量纲的，因此，模量的单位与应力相同。
- 3、玻璃态高聚物的强迫高弹形变，其本质与橡胶的高弹形变是一样的，都是由于链段被激发而引起的，只是两者的表现形式不同而已。
- 4、脆化温度是高聚物由韧性断裂转变成脆性断裂的临界温度，因此它既是韧性断裂的最低温度，也是脆性断裂的最高温度。
- 5、当聚合物的断裂强度高于屈服强度时，在聚合物发生断裂前先发生屈服，出现冷拉，其断裂方式应该是韧性断裂。
- 6、银纹和剪切带是高分子材料在外力作用下发生的两种常见的塑性形变。
- 7、高分子材料在外力作用下发生破坏时，首先将发生在未取向区域的分子间力的破坏，随后应力集中到取向的主链上，引起分子链的断裂，因此高分子材料的破坏不是首先通过分子链的断裂发生的。
- 8、Maxwell 模型只适用于模拟线性聚合物的应力松弛过程。
- 9、银纹与裂缝不同，银纹的质量不为零，银纹体中包含取向的聚合物。
- 10、银纹产生后，在压力下或在玻璃化温度以上退火时会回缩或消失，因此银纹具有可逆性。
- 外力作用在橡胶上，引起内能和熵的变化。
- 11、橡胶的弹性模量可用下式计算：

$$E=3NkT$$

从上式可以看出，橡胶的弹性模量是随温度的升高而增大的。

- 12、理想弹性体在形变过程中内能保持不变，即在拉伸时只有熵变对弹性有贡献。
- 13、交联橡胶的应力-应变关系并不符合虎克定律。
- 14、聚合物的模量不仅与温度有关，还与拉伸速率有关，一般来说，拉伸速率提高，测得的模量增大。

#### 图示题

1 解：

说明：牛顿流体的形变随时间线性发展，外力出去后，形变不能回复，留下永久形变。

理想弹性体能在瞬间产生与外力相适应的形变，即其形变的产生是不需要时间的，瞬间达到平衡形变，只要外力不变，形变也保持不变。但外力去除后，形变立刻回复。

没有交联的线性聚合物在恒定载荷下，表现出典型的蠕变行为，形变随时间逐渐发展，出去外力后，形变将逐渐回复。由于线性分子间没有化学交联，形变过程中会产生分

子间的相对滑移，即黏性流动，这部分形变是不能回复的，因此外力除去后，会留下部分永久形变；而交联聚合物则可完全回复。

2 解：说明：硬脆性聚合物在拉伸中表现出脆性断裂，具有很高的模量和较小的断裂伸长率；而硬韧型聚合物拉伸过程中出现屈服和冷拉，具有较高的模量和较大的断裂伸长率。

3 解：如右图。

$\sigma_b$  为断裂强度；

$\sigma_y$  为屈服强度；

$\epsilon_b$  为断裂伸长率

$\epsilon_y$  为屈服伸长率

A 点开始产生细颈的位置。

4 答：交联橡胶在不受外力时，受热后体积膨胀，因此具有正的线膨胀系数。而在恒定外力作用下橡胶受热时，由于分子运动加剧而使得橡胶的回复力增大，如果外力保持不变，则橡胶会回缩，因此具有负的膨胀系数。

### 一、选择题。

- 1、下列聚合物中属于杂链高分子的是（ ）  
A 聚氯乙烯 B 聚甲醛 C 聚丙烯酸甲酯 D 聚丙烯
- 2、下列聚合物中分子链柔性最好的是（ ）  
A 聚苯乙烯 B 聚甲基丙烯酸甲酯 C 聚氯乙烯 D 1,4-聚丁二烯
- 3、下列聚合物中有旋光结构的是（ ）  
A 聚乙烯 B 聚四氟乙烯 C 聚苯乙烯 D 聚偏氯乙烯
- 4、下列聚合物中有几何异构体的是（ ）  
A 1,4-聚丁二烯 B 1,2-聚丁二烯 C 聚丙烯 D 聚醋酸乙烯
- 5、下列结晶聚合物中熔点最低的是（ ）  
A 聚酰胺 B 聚氨酯 C 聚酯 D 聚乙烯
- 6、下列方法中可测得聚合物溶液的第二维利系数的是（ ）  
A 凝胶色谱法 B 端基分析法 C 稀溶液黏度法 D 膜渗透压法
- 7、光散射法测得的高分子相对分子质量为（ ）  
A 数均相对分子质量 B 重均相对分子质量 C 黏均相对分子质量 D  $z$  均相对分子质量
- 8、交联橡胶拉伸时（ ）  
A 放热 B 吸热 C 无热效应 D 不确定
- 9、交联橡胶的模量随温度升高而（ ）  
A 升高 B 下降 C 不变 D 不确定
- 10、升温速率越快，测得的聚合物玻璃化温度（ ）



- A 升高 B 越高 C 不变 D 不确定
- 11、描述高分子链构象的物理量是 ( )  
A 等规度 B 相对分子质量 C 结晶度 D 均方末端距
- 12、高分子链的柔性越好，其等效自由结合链的链段长度 ( )  
A 不变 B 变化不大 C 越大 D 越小
- 13、若只考虑头-尾键接方式，聚丁二烯可能存在的构型有 ( )  
A 2 种 B 3 种 C 4 种 D 5 种
- 14、下列结晶聚合物中熔点最高的是 ( )  
A 聚酰胺 B 聚氯乙烯 C 聚丙烯 D 聚酯
- 15、用 **Avrami** 方程可以计算聚合物的 ( )  
A 相对分子质量 B 结晶速度 C 玻璃化温度 D 结晶温度
- 16、高分子的相对分子质量越大，其在溶液中的溶解度 ( )  
A 不变 B 变化不确定 C 越大 D 越小
- 17、当聚合物溶于良溶剂时，则溶液的过量化学位 ( )  
A 大于零 B 小于零 C 等于零 D 无法确定
- 18、**Voigt** 模型 ( 并联 ) 可以用来描述 ( )  
A 线性高聚物的应力松弛过程 B 交联高聚物的应力松弛过程  
C 交联高聚物的蠕变过程 D 线性高聚物的蠕变过程
- 19、拉伸速率越快，测得的聚合物断裂强度 ( )  
A 升高 B 越高 C 不变 D 不确定
- 20、下列聚合物的结构属于二级结构的是 ( )  
A 构型 B 构象 C 支化 D 晶态结构
- 21、下列结晶聚合物中熔点最高的是 ( )  
A 聚乙烯 B 聚丙烯 C 聚氯乙烯 D 聚四氟乙烯
- 22、下列高分子链中柔性最小的是 ( )  
A 聚苯醚 B 聚苯乙烯 C 聚甲醛
- 23、下列聚合物力学状态中模量最大的是 ( )  
A 黏流态 B 高弹态 C 玻璃态
- 24、下列聚合物中玻璃化温度最高的是 ( )  
A 聚甲基丙烯酸甲酯 B 聚甲基丙烯酸乙酯  
C 聚甲基丙烯酸 ( 正 ) 丙酯 D 聚甲基丙烯酸 ( 正 ) 丁酯
- 25、聚合物熔体下列现象中不属于弹性现象的是 ( )  
A 挤出物胀大现象 B 爬杆现象 C 不稳定流动现象 D 剪切变稀现象
- 26、高分子溶解在良性溶剂中，此时 ( )  
 $AT > 1/2$  B  $BT < 1/2$  C  $CT > 1/2$  D  $DT < 1/2$
- 27、下列方法中，测得同一高分子样品的平均相对分子质量值最大的是 ( )  
A 端基分析法 B 稀溶液黏度法 C 光散射法 D 膜渗透法
- 28、下列描述聚合物黏弹性的力学模型中模拟实际聚合物的蠕变及其回复过程的是 ( )  
A 四参数模型 B **Voigt** 模型 C **Maxwell** 模型
- 29、橡胶的泊松比接近于 ( )  
A 0 B 0.5 C 1 D -1
- 30、聚乙烯分子间的相互作用力主要是 ( )  
A 氢键 B 静电力 C 诱导力 D 色散力

- 31、下列聚合物中具有几何异构体的是 ( )  
 A 1,2-聚丁二烯 B 1,4-聚丁二烯 C 聚甲基丙烯酸甲酯 D 聚丙烯酸甲酯
- 32、已知含有成核剂的聚丙烯在等温结晶时生成球晶，则其 **Avrami** 指数为 ( )  
 A 1 B 2 C 3 D 4
- 33、当高聚物的相对分子质量足够大时，高聚物的黏流活化能随相对分子质量的增大而 ( )  
 A 增大 B 减小 C 不变 D 先增大后减小
- 34、在黏流温度以下，描述高聚物的表观黏度与温度之间的关系的方程式是 ( )  
 A **Arrhenius** 方程 B **WLF** 方程 C **Avrami** 方程 D **MH** 方程
- 35、下列的实验方法可测量聚合物溶度参数的是 ( )  
 A **DSC** 法 B 膨胀计法 C 密度法 D 稀溶液黏度法
- 36、高分子的特性黏数随相对分子质量增大而 ( )  
 A 增大 B 不变 C 降低 D 不确定
- 37、拉伸强度的单位是 ( )  
 A  $\text{NBN}/(\text{m}^2)$  C 无量纲 D  $\text{N/m}$
- 38、实际的橡胶网络中存在自由链段，这会导致其弹性模量比理想网络的 ( )  
 A 高 B 低 C 一样 D 难以比较大小
- 39、橡胶的使用温度范围是 ( )  
 A  $T_g - T_f$  之间 B  $T_f$  以上 C  $T_g$  以上 D  $T_g$  以下

## 二、选择填空题。

- 1、三种不同统计方式得到的末端距大小顺序为 ( )  $>$  ( )  $>$  ( )  
 A 根均方末端距 B 最可几末端距 C 平均末端距
- 2、下列聚合物的内聚能密度大小顺序为 ( )  $>$  ( )  $>$  ( )  
 A 聚乙烯 B 聚丙烯腈 C 聚氯乙烯
- 3、下列聚合物熔体的黏度大小顺序为 ( )  $>$  ( )  $>$  ( )  
 A 零剪切黏度 B 无限剪切黏度 C 表观剪切黏度
- 4、高分子运动单元的松弛时间大小的顺序为 ( )  $>$  ( )  $>$  ( )  
 A 高分子链 B 链段 C 链节
- 5、下列同相对分子质量聚合物的黏流温度大小顺序为 ( )  $>$  ( )  $>$  ( )  
 A 聚乙烯 B 聚丙烯 C 尼龙 66
- 6、一般地，在室温下，下列聚合物溶解的容易程度顺序是 ( )  $>$  ( )  $>$  ( )  
 A 非极性晶态聚合物 B 极性晶态聚合物 C 极性非晶态聚合物
- 7、下列情况，高分子链的扩张因子大小顺序为 ( )  $>$  ( )  $>$  ( )  
 A 高分子处于良溶剂中 B 高分子处于 溶剂中 C 高分子处于劣溶剂中
- 8、对于非偏振入射光，在下列散射角 下，高分子（大粒子）稀溶液的散射光强度大小顺序为 ( )  $>$  ( )  $>$  ( )  
 A 散射角 为 0 B 散射角 为 45 C 散射角 为 90
- 9、下列情况下，非晶态聚合物应力松弛速度大小顺序为 ( )  $>$  ( )  $>$  ( )  
 A 处于玻璃态 B 处于玻璃转化区 C 处于高弹态
- 10、下列聚合物的拉伸强度大小顺序为 ( )  $>$  ( )  $>$  ( )  
 A 聚酰胺 B 聚乙烯 C 聚氯乙烯
11. 在不同温度下用膜渗透法测量同一高分子溶液的第二维利系数，测得的第二维利系数大小顺序为 ( )  $>$  ( )  $>$  ( )  
 A 50 C B 40 C C 30 C

- 12、下列流体中，流动指数的大小顺序为（ ） >（ ）>（ ）  
A 牛顿流体 B 胀塑性流体 C 假塑性流体
- 13、下列三类不同的聚合物材料，其内聚能大小顺序一般为（ ） >（ ）>（ ）  
A 橡胶 B 纤维 C 塑料
- 14、已知 PS-环己烷的 温度为 35 C，则在下面三个温度下，将 PS溶于环己烷中，其溶胀因子的大小顺序（ ） >（ ）>（ ）  
A 30 C B 40C C 35 C
- 15、将相同质量的物体分别悬挂于下列三种不同的聚合物样品， 假定样品的原长相同， 则经过相当长的时间后，各样品的应变大小顺序为（ ） >（ ）>（ ）  
A 轻度交联的聚合物 B 线性聚合物 C 高度交联的聚合物
- 16、下列相同相对分子质量的某聚合物试样， 在相同条件下凝胶渗透色谱法测得的淋出体积大小顺序为（ ） >（ ）>（ ）  
A 轻度支化聚合物 B 线性聚合物 C 高度支化聚合物
- 17、某一聚合物最大结晶速率温度为 120 C，在下列温度下测得的该聚合物的结晶速率大小顺序（ ） >（ ）>（ ）  
A 115C B 117C C 119C
- 18、三种不同相对分子质量的聚丙烯，在同一温度下的结晶速度大小顺序为（ ） >（ ）>（ ）  
A  $M_n=5 \times 10000$  B  $M_n=5 \times 100000$  C  $M_n=5 \times 1000000$
- 19、下列聚合物的熔点顺序为（ ） >（ ）>（ ）  
A 聚对苯二甲酸丁二醇酯 B 聚间苯二甲酸丁二醇酯
- 20、下列聚合物中，其  $T_g$  的大小顺序为（ ） >（ ）>（ ）  
A 顺式 1,4-聚丁二烯 B 1,2-聚丁二烯

### 三、简答题。

1. 简述聚合物的溶解特点。

答：

2. 简述时温等效原理及其在科学研究中应用的意义。

答：

3. 简述玻璃化转变的自由体积理论。

答：

4．比较线性聚乙烯与支化聚乙烯密度的高低，为什么？

答：

5．为什么聚合物取向结构在热力学上是一种非平衡状态？

答：

6.说明结晶温度对聚合物晶体的熔点的影响。

答：

7.说明用膜渗透压法测量聚合物            温度的方法。

答：

8.说明聚合物高弹性的主要特征。

答：

9.说相对分子质量对聚合物溶解黏度的影响。

答：

10.试述一种测量聚合物等温结晶速率的原理和方法，并分别讨论相对分子质量和结晶度对聚合物结晶速率的影响。

答：

12. 有两种不同的聚合物样品，一种是高密度聚乙烯，一种是低密度聚乙烯，请设计两种不

同的实验方法来鉴别这两种样品，并说明选择实验方法的依据、实验原理和实验方法。

答：

13.GPC 的分离机理是什么？ GPC 测定中的标定方程是什么？普适标定参数是什么？为什么要用标准试样进行标定？对标准试样有什么要求？通常使用的标准样品是什么？

答：