

## 习题解答

### 第一章 (P235)

#### 2. 简述聚合物的结构层次

答：高分子结构的内容可分为链结构与聚集态结构两个组成部分。

链结构又分为近程结构和远程结构。

近程结构包括构造与构型，

构造是指链中原子的种类和排列、取代基和端基的种类、单体单元的排列顺序、支链的类型和长度等。

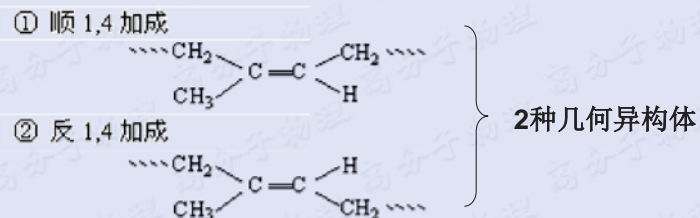
构型是指某一原子的取代基在空间的排列。近程结构属于化学结构，又称一级结构。

远程结构包括分子的大小与形态、链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。远程结构又称二级结构。

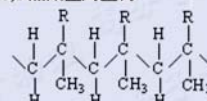
聚集态结构是指高分子材料整体的内部结构，包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构以及织态结构。前四者是描述高分子聚集体中的分子之间是如何堆砌的，又称三级结构。织态结构则属于更高级的结构。

#### 3. 写出聚异戊二烯的各种可能的构型和名称（只考虑头—尾键接方式）。

解：

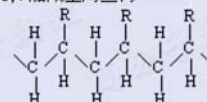


#### ③ 1,2 加成全同立构



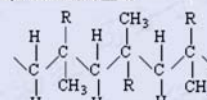
(R = -CH=CH<sub>2</sub>)

#### ④ 3,4 加成全同立构



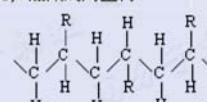
(R = -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)

#### ⑤ 1,2 加成间同立构



(R = -CH=CH<sub>2</sub>)

#### ⑥ 3,4 加成间同立构



(R = -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>)

#### ⑦ 1,2 加成无规立构

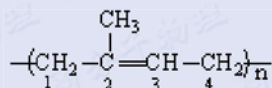
#### ⑧ 3,4 加成无规立构

6种旋光异构体

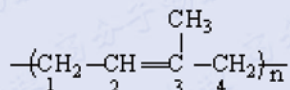
常见错误分析：本题常见的错误如下：

(1) 将1,2加成与3,4加成写反了。

按IUPAC有机命名法中的最小原则，聚异戊二烯应写成



而不是



即CH<sub>3</sub>在2位上，而不是在3位上。

(2) “顺1,4加成又分成全同和间同两种，反1,4加成也分成全同和间同两种。”

顺1,4或反1,4结构中没有不对称碳原子，没有旋光异构体。甲基与双键成120°角，同在一个平面上。

4. 已知聚乙烯试样的聚合度为 $5 \times 10^4$ ，C-C键长为0.154nm，键角为109.5°，试求：(1) 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；(2) 若聚乙烯的末端距符合高斯分布时聚乙烯试样的平均末端距和最可几末端距。

解：  $n = 2 \times 5 \times 10^4 = 10^5$ ；  $l = 0.154\text{nm}$ ；  $\theta = 109.5^\circ$

$$(1) \bar{r}^2 = nl^2 \cdot \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} = nl^2 \cdot \frac{1 - \cos 109.5^\circ}{1 + \cos 109.5^\circ} = 2nl^2 = 2 \times 10^5 \times (0.154)^2 = 4743.2\text{nm}^2$$

(2) 由于聚乙烯的末端距符合高斯分布，因此它应该是自由结合链

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{8n}{3\pi}} \cdot l = \sqrt{\frac{8 \times 10^5}{3 \times 3.14159}} \times 0.154 = 44.87(\text{nm})$$

$$r^* = \sqrt{\frac{2}{3}} n \cdot l = \sqrt{\frac{2 \times 10^5}{3}} \times 0.154 = 39.76(\text{nm})$$

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。

5. 高分子的构型和构象有什么不同？等规聚丙烯晶体中的螺旋链属于构型范畴还是构象范畴？如果聚丙烯的规整度不高，能否通过单键内旋转来改变构象而提高其规整度？为什么？

答：高分子的构型是指分子中由化学键固定的原子在空间的几何排列；高分子的构象是指由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态。高分子的构型属于高分子链的近程结构；而高分子的构象属于高分子链的远程结构。

等规聚丙烯晶体中的螺旋链是通过单键内旋转形成的而由晶格固定的形态，当晶体受热融化后，螺旋链会发生变化，因此属于构象范畴。

聚丙烯的规整度不高，不能通过单键内旋转来改变其构象而提高其规整度，因为规整度是由构型决定的，因此要改变规整度，必须通过化学键的断裂和重组。



6. 假定有两种聚合物A和B, 已知  $\overline{M}_A = 2.0 \times 10^5$ ,  $\overline{M}_B = 1.8 \times 10^6$

在溶液中测得其均方末端距分别为:  $\overline{r}_A^2 = 6.4 \times 10^3 \text{ nm}^2$ ,  $\overline{r}_B^2 = 8.1 \times 10^4 \text{ nm}^2$ , 扩展因子  $\alpha_A = 2$ ;  $\alpha_B = 3$ 。试由以上数据判断哪一种聚合物链的柔顺性好?

解法一:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\overline{r}^2}{\overline{r}_0^2}} \Rightarrow \overline{r}_0^2 = \frac{\overline{r}^2}{\alpha^2}; \quad A = \sqrt{\frac{\overline{r}_0^2}{M}}$$

$$(\overline{r}_0^2)_A = \frac{6.4 \times 10^3 \text{ nm}^2}{2^2} = 1600 (\text{nm}^2); \quad A_A = \sqrt{\frac{1600}{2.0 \times 10^5}} = 0.0894$$

$$(\overline{r}_0^2)_B = \frac{8.1 \times 10^4 \text{ nm}^2}{3^2} = 9000 (\text{nm}^2); \quad A_B = \sqrt{\frac{9000}{1.8 \times 10^6}} = 0.0707$$

因为  $A_A > A_B$ , 所以 B 的柔顺性较好。

解法二:

$$\frac{A_A}{A_B} = \frac{\sqrt{\frac{(\overline{r}_0^2)_A}{M_A}}}{\sqrt{\frac{(\overline{r}_0^2)_B}{M_B}}} = \sqrt{\frac{(\overline{r}_0^2)_A}{(\overline{r}_0^2)_B} \cdot \frac{M_B}{M_A}} = \sqrt{\frac{(\overline{r}_0^2)_A \cdot \alpha_B^2 \cdot M_B}{(\overline{r}_0^2)_B \cdot \alpha_A^2 \cdot M_A}} = \sqrt{\frac{6.4 \times 10^3 \times 9 \times 1.8 \times 10^6}{8.1 \times 10^4 \times 4 \times 2 \times 10^5}} = 1.26$$

7. 已知一聚合物试样中含有分子量为  $10^4$  和  $10^5$  的两组分, 试求以下两种情况下的  $M_n$ 、 $M_w$ : (1) 两组分的分子数相同; (2) 两组分的重量相同。

解: 已知:  $M_1 = 10^4$ ;  $M_2 = 10^5$

$$(1) \quad N_1 = N_2 = \frac{1}{2} \quad N_1 = N_2 = N$$

$$\overline{w}_1 = \frac{W_1}{W_1 + W_2} = \frac{N_1 M_1}{N_1 M_1 + N_2 M_2} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} = \frac{10^4}{10^4 + 10^5} = \frac{1}{11}$$

$$\overline{w}_2 = \frac{10}{11}$$

$$\overline{M}_n = \sum_i M_i N_i = M_1 N_1 + M_2 N_2 = 10^4 \times \frac{1}{2} + 10^5 \times \frac{1}{2} = 5.5 \times 10^4$$

$$\overline{M}_w = \sum_i M_i \overline{w}_i = M_1 \overline{w}_1 + M_2 \overline{w}_2 = 10^4 \times \frac{1}{11} + 10^5 \times \frac{10}{11} = 9.18 \times 10^4$$

$$(2) \quad \overline{w}_1 = \overline{w}_2 = \frac{1}{2}; \quad W_1 = W_2$$

$$N_1 = \frac{\frac{W_1}{M_1}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} = \frac{10^5}{10^4 + 10^5} = \frac{10}{11}$$

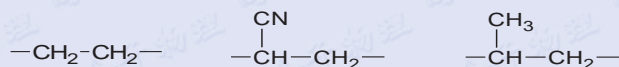
$$N_2 = 1 - \frac{10}{11} = \frac{1}{11}$$

$$\overline{M}_n = \sum_i M_i N_i = M_1 N_1 + M_2 N_2 = 10^4 \times \frac{10}{11} + 10^5 \times \frac{1}{11} = 1.82 \times 10^4$$

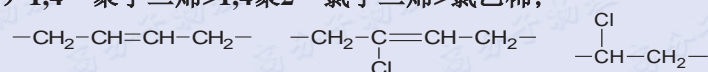
$$\overline{M}_w = \sum_i M_i \overline{w}_i = M_1 \overline{w}_1 + M_2 \overline{w}_2 = 10^4 \times \frac{10}{11} + 10^5 \times \frac{1}{11} = 5.5 \times 10^4$$

8. 试从分子结构分析比较下列各组聚合物的柔顺性大小：（1）聚乙烯，聚丙烯，聚丙烯腈；（2）聚氯乙烯，1,4-聚2-氯丁二烯，1,4-聚丁二烯；（3）聚苯，聚苯醚，聚环氧戊烷；（4）聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯。

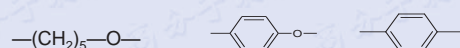
解：（1）聚乙烯>聚丙烯>聚丙烯腈



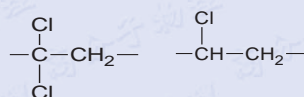
（2）1,4-聚丁二烯>1,4-聚2-氯丁二烯>聚氯乙烯；



（3）聚环氧戊烷>聚苯醚>聚苯；



（4）聚偏二氯乙烯>聚氯乙烯。



9. 测定数均分子量和重均分子量分别有哪些主要方法？它们测量的分子量范围通常是多少？

测定数均分子量的方法有：

测定重均分子量的主要方法有：

端基分析法：上限为  $3 \times 10^4$  ( $2 \times 10^4$ )

光散射法：测定范围为  $10^4 \sim 10^7$

沸点升高和冰点下降法：上限可达  $3 \times 10^4$

蒸汽压（气相）渗透法：上限为  $3 \times 10^4$ ，下限可到 40；

膜渗透压法：测定范围为  $10^4 \sim 1.5 \times 10^6$

GPC 可同时测得数均和重均分子量。

10. 用光散射法测定某聚合物试样的分子量和第二维利系数。已知：该聚合物在  $25^\circ\text{C}$  的丁酮溶液中无内干涉效应，测得的散射光强数据如下：

$C \times 10^3$ (克/厘米 <sup>3</sup> )	0.7	1.4	2.2	2.9
$I_{90}$ (相对标度)	24	37	46	52

用苯作标准，

$I_{90}(\text{苯}) = 15$ ,  $R_{90}(\text{苯}) = 4.85 \times 10^{-5} \text{ 厘米}^{-1}$ ,  $n(\text{苯}) = 1.4979$ ,  $n(\text{丁酮}) = 1.3761$ ,  $dn/dc = 0.230 \text{ 毫升/克}$ , 波长  $\lambda = 436 \text{ 纳米}$ , 计算此试样的重均分子量和第二维利系数。

解：

$$\frac{KC}{2R_{90}} = \frac{1}{M} + 2A_2C$$

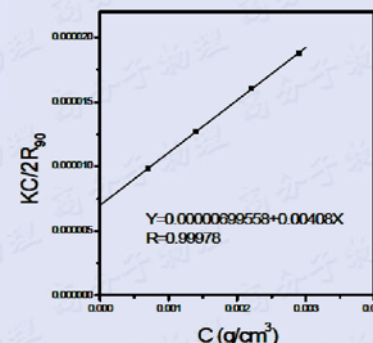
$$\begin{aligned} K &= \frac{4\pi^2}{N\lambda^4} n^2 \left( \frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \\ &= \frac{4 \times 3.14^2 \times 1.3761^2 \times 0.23^2}{6.02 \times 10^{23} \times (436 \times 10^{-7})^4} \cdot \frac{(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})^2}{\text{l mol} \cdot \text{cm}^4} \\ &= 1.816 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_{90} &= \frac{I_{90}}{I_{90}(\text{苯})} \cdot R_{90}(\text{苯}) \cdot \left( \frac{n}{n(\text{苯})} \right)^2 \\ &= \frac{I_{90}}{15} \cdot 4.85 \times 10^{-5} \cdot \left( \frac{1.3761}{1.4979} \right)^2 \\ &= 0.27 \times 10^{-5} I_{90} (\text{cm}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\frac{KC}{2R_{90}} = 0.3363 \cdot \frac{C}{I_{90}}$$

$$\bar{M}_w = \frac{1}{6.99558 \times 10^{-6}} = 1.43 \times 10^5$$

$$A_2 = \frac{0.00408}{2} = 2.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{mol} / \text{g}^2$$





11. 用稀溶液粘度法测定PS试样的分子量，温度为30°C，溶剂为苯。溶液浓度为 $2.75 \times 10^{-5} \text{ g/ml}$ ，纯溶剂的流出时间 $t_0$ 为106.8秒，溶液流出

时间 $t$ 为166.0秒，已知该条件下的MHS方程 $[\eta] = 0.99 \cdot 10^{-2} \bar{M}_v$ ，

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C \text{ 和 } \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] - \beta[\eta]^2 C$$

中的 $k'$ 和 $\beta$ 之和为1/2，计算此试样的粘均分子量。

解:  $C = 2.75 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml} = 2.75 \cdot 10^{-3} \text{ g/dl}$

$$\because k' + \beta = \frac{1}{2}$$

其中:  $\eta_r = \frac{t}{t_0} = \frac{166.0}{106.8} = 1.5543$

$$\therefore [\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C}$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = 0.5543$$

$$\therefore [\eta] = \frac{\sqrt{2(0.5543 - \ln 1.5543)}}{2.75 \times 10^{-3} \times 100} = 1.73 \times 10^2 = 173 (\text{dl/g})$$

$$\because [\eta] = K M^a = 0.99 \times 10^{-2} M^{0.74} = 173$$

$$0.74 \lg M = 4.2424 \quad \lg M = 5.733$$

$$M = 5.41 \times 10^5$$

粘度法计算时，浓度单位用 dl

12. 用凝胶渗透色谱法测定聚合物分子量为什么要用标样进行标定？若进行普适标定，需知道标样和试样的哪些参数？

答：用凝胶渗透色谱法测定聚合物分子量依据的原理是：

$$\ln M = A - B V_e$$

其中A、B为常数，其值与溶质、溶剂、温度、载体及仪器结构有关，因此，在测定分子量之前，必须用已知分子量的标样进行标定，以得到特定条件下的A、B值。

若要进行普适标定，需知道标样的分子量，标样和待测样品的MHS方程中的常数K、 $a$ 的值。

## 第二章

2. 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：

**运动单元的多重性：**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。

**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。

**高分子热运动与温度有关：**随着温度的升高，高分子热运动的松弛时间缩短。

### 3. 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。

### 4. 何谓玻璃化转变温度？简述一种测量聚合物玻璃化温度的方法。

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

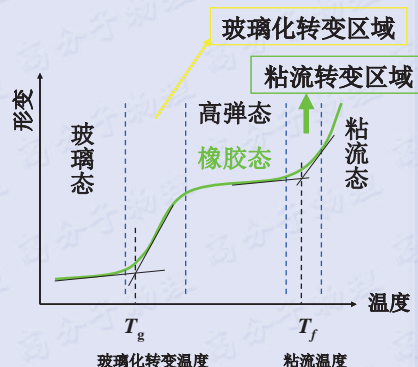
玻璃化转变温度可以用膨胀计法测定，即直接测量高聚物的体积或比容随温度的变化。从体积或比容对温度曲线两端的直线部分外推，其交点对应的温度作为 $T_g$ ；

$T_g$ 也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 $T$ 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 $T_g$ 。

### 5. 试从分子运动的观点说明非晶聚合物的三种力学状态和两种转变。

答：在玻璃态下（ $T < T_g$ ），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、支链和小链节能运动。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，到达某一温度时 $T_g$ ，链段运动被激发，聚合物进入高弹态。在高弹态下（ $T > T_g$ ），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（ $T > T_f$ ），整个分子链也开始运动，聚合物进入粘流态。这时高聚物在外力作用下便发生粘性流动，它是整个分子链互相滑动的宏观表现。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。



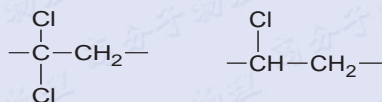
6. 试解释下列各组聚合物玻璃化温度差异的原因。

- (1) 聚乙烯（约150K）和聚丙烯（约250K）；
- (2) 聚氯乙烯（354K）和聚偏二氯乙烯（227K）；
- (3) 聚丙烯酸甲酯（约280K）和聚丙烯酸乙酯（249K）；
- (4) 顺式1,4-聚丁二烯（165K）和1,2-聚丁二烯（全同269K）

答：（1）聚乙烯主链上不带侧基，单键内旋转的位垒低，聚丙烯带有侧基（—CH<sub>3</sub>），分子内旋转位阻增加， $T_g$ 升高。

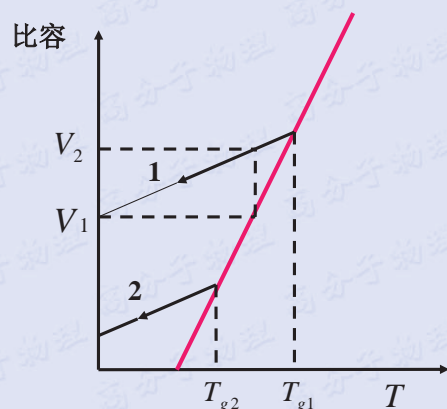


（2）聚氯乙烯是单取代，分子极性大，分子间作用力强，内旋转困难；而聚偏氯乙烯是对称双取代，分子极性减小，主链内旋转位垒降低， $T_g$ 下降。

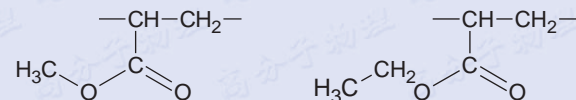


7. 试述升降、升温速率对聚合物玻璃化转变温度的影响。

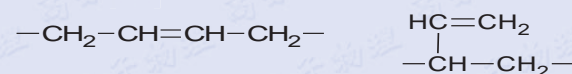
答：升温（或降温）速率加快，测得 $T_g$ 向高温方向移动；反之，升温（或降温）速率减慢，测得聚合物 $T_g$ 向低温方向移动。



（3）由于聚丙烯酸酯类的侧基是柔性的，侧基越大，则柔性也越大，故前者 $T_g$ 高。

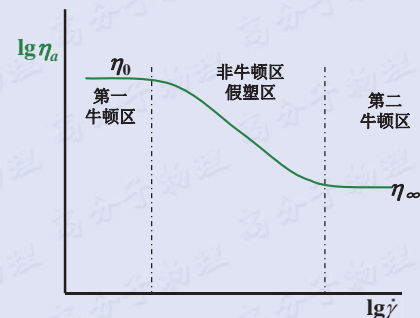


（4）顺式1,4-聚丁二烯含有孤立双键，主链单键旋转位垒很低， $T_g$ 较低。而1,2-聚丁二烯的主链由饱和C—C单键组成，且带有较大的侧基，柔性下降， $T_g$ 升高。



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

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



不同柔性的聚合物的剪切粘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，使粘度明显下降。而刚性高分子则下降得很不明显。

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

### 9. 试述影响聚合物粘流温度的结构因素

答：结构因素：

**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，流动活化能也越低，聚合物在较低的温度下就能实现粘性流动。因此，分子链的柔性越好，其粘流温度越低。

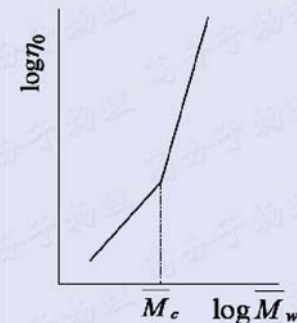
**高分子的极性：**高分子的极性越大，分子间的相互作用越大，其粘流温度也越高。

**分子量：**分子量愈大，高分子链越长，整个分子链相对滑动时摩擦阻力就愈大，需在更高的温度下才能发生粘性流动，即粘流温度越高。

(注意外界因素：外力大小和外力作用时间长短不属于结构因素)。

### 10. 试述聚合物分子量对其零切粘度的影响。

答：总的说来，聚合物的零切粘度随分子量的增大而增大。但在不同的分子量范围，其影响的程度不一样。在零切粘度 $\eta_0$ 与分子量 $M_w$ 的关系中，存在一个临界分子量 $M_c$ ：



$$\text{当 } M_w < M_c, \quad \eta_0 \propto M_w^{1-1.5}, \quad \lg \eta_0 = \lg K_1 + (1-1.5) \lg M_w$$

$$\text{当 } M_w > M_c, \quad \eta_0 \propto M_w^{3.4}, \quad \lg \eta_0 = \lg K_2 + (3.4-3.5) \lg M_w$$

### 12. 何谓聚合物的取向？取向对聚合物的性能有何影响？如何测定聚合物的取向度？

答：聚合物在外力作用下，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，称为取向。

聚合物沿取向方向的拉伸强度、模量、冲击强度都显著增加，而与取向方向垂直的方向上则降低。取向高分子材料发生光的双折射现象。取向通常还使材料的玻璃化温度升高，对结晶性的高聚物，则密度和结晶度也会升高，因而提高了高分子材料的使用温度。

## 第三章

### 1. 分别叙述球晶和单晶的形成条件和特点。

答：当结晶性的聚合物从浓溶液中析出，或从熔体冷却结晶时，在不存在应力或流动的情况下，都倾向于生成球晶。而单晶一般是在极稀的溶液中缓慢结晶时生成。

球晶的外形呈球形，在球晶中分子链通常总是沿垂直于半径的方向排列的，在偏光显微镜的两正交偏整器之间，球晶呈现特有的黑十字（即 Maltese Cross）消光图像。

单晶则是一种薄片状晶体，在单晶中分子的取向与片状单晶的表面相垂直。其 X-射线衍射图案由规则排列的衍射点组成。



2.由文献查得涤纶（聚对苯二甲酸乙二酯）树脂的结晶密度 $\rho_c=1.50\times 10^3\text{ kg/m}^3$ ，非晶密度 $\rho_a=1.33\times 10^3\text{ kg/m}^3$ ，内聚能 $\Delta E=66.67\text{ kJ/mol}$ (重复单元)。现有一块尺寸为 $1.42\times 2.96\times 0.51\times 10^{-6}\text{ m}^3$ 的涤纶试样，重量为 $2.92\times 10^{-3}\text{ kg}$ ，试由以上数据计算：（1）该涤纶树脂试样的密度和结晶度；（2）该涤纶树脂试样的内聚能密度。

解：(1) 
$$\rho = \frac{2.92\times 10^{-3}}{1.42\times 2.96\times 0.51\times 10^{-6}} = 1.36\times 10^3\text{ kg/m}^3$$

$$f_v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = \frac{(1.36 - 1.33)\times 10^3}{(1.50 - 1.33)\times 10^3} = 0.176 = 17.6\%$$

$$f_w = \frac{\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho}}{\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_c}} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot f_v = 0.194 = 19.4\%$$

(2) 重复单元的分子量 $M = 192\text{ g/mol} = 192\times 10^{-3}\text{ kg/mol}$

则单位体积内重复单元的摩尔数为：

$$\frac{1.36\times 10^3\text{ kg/m}^3}{192\times 10^{-3}\text{ kg/mol}} = 7.08\times 10^3\text{ mol/m}^3$$

则内聚能密度（单位体积的内聚能）为：

$$CED = 66.67 \times 7.08 \times 10^3 = 4.73 \times 10^5\text{ kJ/m}^3 = 473\text{ J/cm}^3$$

或者：
$$\tilde{V} = \frac{1}{\frac{\rho}{M}} = \frac{M}{\rho}$$

$$CED = \frac{\Delta E}{\tilde{V}} = \Delta E \cdot \frac{\rho}{M} = 66.67 \times \frac{1.36\times 10^3}{192\times 10^{-3}} = 4.73 \times 10^5\text{ kJ/m}^3$$

3.某结晶聚合物的熔点为 $200^\circ\text{C}$ ，其重复单元的摩尔融化热为 $\Delta H_u=8.37\text{ kJ/mol}$ 。若在此聚合物中分别加入8%体积分数的两种增塑剂，两种增塑剂与该聚合物的相互作用参数分别为 $\chi_1=0.3$ 和 $\chi_2=-0.3$ ，且令聚合物重复单元与增塑剂的摩尔体积比 $V_u/V_1=0.5$ ，试求加入不同增塑剂后聚合物的熔点分别为多少？对计算结果进行比较讨论。

解：

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{V_u}{\tilde{V}_1} (\chi_1 - \chi_1^2)$$

$$T_m^0 = 200 + 273 = 473\text{ K}$$

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{8.31}{8.37\times 10^3} \times 0.5 \times (0.08 - 0.08^2 \chi_1) = 3.97 \times 10^{-5} \times (1 - 0.08 \chi_1)$$

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{473} + 3.97 \times 10^{-5} (1 - 0.08 \chi_1) = 0.002114 + 3.97 \times 10^{-5} \times (1 - 0.08 \chi_1)$$

(1) 当 $\chi_1=0.3$ 时

$$\frac{1}{T_m} = 0.002114 + 3.97 \times 10^{-5} (1 + 0.08 \times 0.3) = 0.002114 + 0.00003875 \approx 0.002153$$

$$T_m = 464.47\text{ K}; T_m = 191.5^\circ\text{C}$$

(2) 当 $\chi_1=-0.3$ 时

$$\frac{1}{T_m} = 0.002114 + 3.97 \times 10^{-5} (1 + 0.08 \times 0.3) = 0.002114 + 0.00003875 \approx 0.002153$$

$$T_m = 464.12\text{ K}; T_m = 191.0^\circ\text{C}$$

从上面的结果可以看出，聚合物加入增塑剂后，其熔点会下降，增塑剂与聚合物之间的相互作用参数越小（相容性越好），则熔点下降越多。

4.试比较聚乙烯、脂肪族聚酰胺和脂肪族聚酯这三类结晶聚合物的熔点大小。

答：脂肪族聚酰胺的熔点最高；脂肪族聚酯的熔点最低；聚乙烯的熔点介于两者之间。这是因为聚酰胺的分子之间有氢键形成；而聚酯中酯键的存在增加了分子的柔性。

5.简述两种测量结晶聚合物结晶度的方法。为什么同一结晶聚合物试样用不同的方法测得的结晶度数值是不相同的？

答：密度法和DSC法均可用来测定结晶度。其中密度法是根据晶区和非晶区比度上的差别来计算结晶度的，在测得晶区、非晶区和样品的密度 $\rho_c$ 、 $\rho_a$ 、 $\rho$ 之后，按下式计算结晶度：

$$f_V = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

示差扫描量热法是根据结晶聚合物在熔融过程中吸收的热量来测定其结晶度的。如果待测样品的熔融热焓为 $\Delta H_m$ ，完全结晶的聚合物的熔融热焓为 $\Delta H_m^0$ ，则按下式计算用重量分数表示的结晶度：

$$f_W = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%$$

结晶度的概念虽然很明确，但由于高聚物的晶区与非晶区的界限并不明确，在同一聚合物样品中，同时存在着不同程度的有序状态，这自然要给准确确定结晶部分的含量带来困难，由于各种测定结晶度的方法涉及不同的有序状态，或者说，各种方法对晶区和非晶区的理解不同。因此同一结晶聚合物试样用不同的方法测得的结晶度数值是不相同的。

8. 何谓聚合物液晶？聚合物液晶分为哪几类？

答：能够形成液晶态的聚合物称为聚合物液晶。根据液晶基元在高分子链中的位置，可以将聚合物液晶分为主链型液晶和侧链型液晶两类。



## 第四章

### 2. 试述聚合物的溶解特点

答：聚合物的溶解过程一般比较缓慢，需经历溶胀和溶解两个阶段，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。但交联聚合物只能溶胀，不能溶解。

分子量大的聚合物溶解度小，分子量小的溶解度大。

非晶态聚合物容易溶解，晶态聚合物的溶解则要困难得多。

### 3. 何谓溶度参数？简述一种测定聚合物溶度参数的方法

答：溶度参数定义为内聚能密度的平方根。

溶度参数可用平衡溶胀法（溶胀度法）测定，即将交联高聚物置于一系列溶度参数不同的溶剂中，在一定温度下测其平衡溶胀比 $Q$ ，然后用 $Q$ 对溶剂的溶度参数作图，其中 $Q$ 的极大值所对应的溶剂的溶度参数作为聚合物的溶度参数。

### 4. Huggins参数的物理意义是什么？它与高分子溶液的溶剂性质和温度有什么关系？

答：Huggins参数反映高分子与溶剂混合时作用能的变化。 $\chi_1 KT$ 表示将一个溶剂分子放到高聚物中去时所引起的能量变化。

Huggins参数与溶剂性质和温度的关系是：

当： $T > \theta$  时， $\chi_1 < 1/2$ ，溶剂为聚合物的良溶剂；

$T = \theta$  时， $\chi_1 = 1/2$ ，溶剂为聚合物的  $\theta$  溶剂；

$T < \theta$  时， $\chi_1 > 1/2$ ，溶剂为聚合物的劣溶剂。

### 5. 何谓 $\theta$ 条件？简述一种测定 $\theta$ 温度的方法。

答：聚合物溶液的过量化学位 $\Delta\mu_1^E=0$ 时的条件称为 $\theta$ 条件。 $\theta$ 条件下，正的外排斥体积和负的内排斥体积正好抵消，排斥体积为零，高分子与溶剂分子互相贯穿，线团的行为正好像无限细(不占体积的)链一样，这时大分子链既不舒张，也不紧缩，呈现自然卷曲状态，高分子处于无扰状态。

$\theta$ 温度可用膜渗透压法测定：即用膜渗透压法测定一系列不同温度下高分子溶液的第二维利系数 $A_2$ ，用 $A_2$ 对 $T$ 作图，得一曲线，此曲线与 $A_2=0$ 的直线的交点所对应的温度即是 $\theta$ 温度。

6. 在25°C时将 $10^{-5}$ 摩尔的PMMA( $\overline{M}_n=10^5$ ,  $\rho=1.20\text{g/cm}^3$ )溶于氯仿( $\rho=1.49\text{g/cm}^3$ )中, 试计算混合熵 $\Delta S_m$ , 混合热 $\Delta H_m$ 和混合自由能 $\Delta G_m$ 。  
已知:  $\chi_1=0.377$ 。

解: PMMA:  $n_2=10^{-5}\text{mol}$ ,  $V_2=\frac{10^5 \times 10^{-5}}{1.2}=0.8333$

氯仿:  $n_1=\frac{150}{119.5}=1.255\text{mol}$ ,  $V_1=\frac{150}{1.49}=100.6711$

$$V_2=\frac{0.833}{0.833+100.6711}=0.0082, \quad V_1=\frac{100.6711}{0.833+100.6711}=0.9918$$

$$\begin{aligned}\Delta S_m &= -R(n_1 \ln V_1 + n_2 \ln V_2) \\ &= -8.314 \times (1.255 \ln 0.992 + 10^{-5} \ln 0.008) \\ &= 8.42 \times 10^{-2} \text{ J/K}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_m &= RT\chi_1 n_1 V_2 \\ &= 8.314 \times 298.15 \times 0.377 \times 1.255 \times 0.008 \\ &= 9.383 \text{ J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= \Delta H_m - T\Delta S_m \\ &= 9.383 - 298.15 \times 8.42 \times 10^{-2} \\ &= -15.7 \text{ J}\end{aligned}$$

## 第五章

1. 解释下列名词: 柔量; 理想网络; 松弛时间; 时温等效; 零切粘度; 银纹; 脆性断裂; 滞后环。

答:

(1) 柔量: 模量的倒数称为柔量, 可用来表示形变的难易程度。

(2) 理想网络: 每个交联点由四个链组成, 交联点是无规分布的; 两交联点之间的链—网链是高斯链, 其末端距符合高斯分布; 由这些高斯链组成的各向同性的交联网的构象总数是各个单独网链的构象数的乘积, 也就是网络的熵是各个网络链的熵的总和; 交联网中的交联点在形变前和形变后都是固定在其平均位置上的, 形变时, 这些交联点按与橡胶试样的宏观变形相同的比例移动, 即符合所谓“仿射”变形的假定。

(3) 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, 短的可以几秒钟, 长的可达几天、甚至几年。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分布, 称为松弛时间谱。

(4) 时温等效: 同一个力学松弛现象, 既可以在较高的温度下, 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, 对高聚物的粘弹行为也是等效的, 这个等效性可以借助于一个转换因子 $a_T$ 来实现, 即借助于转换因子可以将某一温度下测定的力学数据变成另一温度下的力学数据, 这就是时温等效。



(5) 零剪切粘度：即剪切速率趋近于零的粘度。

(6) 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。

(7) 脆性断裂：在材料出现屈服之前发生的断裂。

(8) 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的曲线常称为“滞后圈”。

3. 试举例说明聚合物的蠕变、应力松弛、滞后及内耗及其对高分子材料的使用存在的利弊。

答：蠕变就是指一定的温度和较小的恒定外力作用下，材料的形变随着时间的增加而逐渐增大的现象，对于工程塑料，要求蠕变越小越好。对于蠕变较严重的材料，使用时需采取必要补救措施。如硬PVC有良好的抗腐蚀性能，可以用于加工化工管道、容器或塔等设备，但它容易蠕变，使用时必须增加支架以防止蠕变。聚四氟乙烯是塑料中摩擦系数最小的，由于其蠕变现象严重，却是很好的密封材料。

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  $f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_{T,V} - T \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_{T,V}$ ，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。根据恒温可逆过程  $dQ = TdS$ ，而橡胶在拉伸过程中的熵变是减小的，故  $dQ < 0$ ，即橡胶在拉伸过程中放热。

由热力学第一定律可知， $dU = dQ - dW$ ，而橡胶在形变过程中内能和体积几乎不发生变化，即  $dU = 0$ ，故  $dQ = dW = -fdl$ ，当体系受热时  $dQ > 0$ ，则  $dl < 0$ ，即体系受热升温时，橡胶收缩，故其具有负的膨胀系数。

所谓应力松弛，就是在恒定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。

高分子材料在交变应力作用下，形变落后于应力的现象称为滞后。

高分子材料在交变应力作用下，如果形变的变化落后于应力的变化，发生滞后现象，则每一循环变化中就要消耗功，称为力学损耗，有时也称为内耗。

研究高分子的力学损耗有重要的实际意义。例如，对于在交变应力作用下进行工作的轮胎和传动带等橡胶制品来说，希望内耗越小越好，这样可以延长使用寿命。

4. 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，速度很快，几乎完全跟得上应力的变化， $\delta$ 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，而体系的粘度还很大，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， $\delta$ 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。向粘流态过渡时，由于分子之间相互滑移，因而内耗急剧增加。

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；增大聚合物的分子量等，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) 通过与高抗张强度的其它聚合物共混。

提高聚合物冲击强度的途径有：提高聚合物的分子量；取向；适度交联；增塑；共混等。

频率很低时，高分子的链段运动完全跟得上外力的变化，内耗很小，高聚物表现出橡胶的高弹性；

在频率很高时，链段运动完全跟不上外力的变化，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。

6. 一橡胶试样在25°C、应力为 $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 时的伸长比为2.5，试计算：

(1) 每立方厘米中的网络链数目，假定橡胶为理想网络；

(2) 在25°C伸长比为1.5时所需要的应力；

(3) 在100°C伸长比为2.5时所需的应力。

解：

$$\sigma = N_0 k T \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$(1) N_0 = \frac{\sigma}{k T \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)} = \frac{1.5 \times 10^6}{1.38 \times 10^{-23} \times 298.15 \times \left( 2.5 - \frac{1}{2.5^2} \right)} = 1.558 \times 10^{26} / \text{m}^3$$

$$(2) \sigma = N_0 k T \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = 1.558 \times 10^{26} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298.15 \times \left( 1.5 - \frac{1}{1.5^2} \right) = 6.76 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$(3) \sigma = N_0 k T \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = 1.558 \times 10^{26} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 373.15 \times \left( 2.5 - \frac{1}{2.5^2} \right) = 1.88 \times 10^6 \text{ N/m}^2$$



7. 一交联聚合物的密度 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 为 $0.94\text{ g/cm}^3$ ，交联点之间的平均分子量为28,000，试计算在 $25^\circ\text{C}$ 下将该聚合物拉伸至100%形变时的熵值变化。

解:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S = \frac{1}{2}NkT\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right)$$

$$\Delta S = -\frac{1}{2}Nk\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right) = -\frac{1}{2}nR\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right)$$

$$n = \frac{0.94 \times 10^6 \text{ g/m}^3}{28000 \text{ g/mol}} = 33.57 \text{ mol/m}^3$$

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \times 33.57 \times 8.314 \times \left(4 + \frac{2}{2} - 3\right) = -279.1 \text{ J/K} \cdot \text{m}^3$$

8. 一交联橡胶，未交联前时分子量为50万，交联后 $M_c$ 为1万，在 $25^\circ\text{C}$ 时测得密度为 $1\text{ g/cm}^3$ ，当 $\lambda$ 为2时，试计算该交联橡胶的杨氏模量。

解:

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \\ \sigma &= N_0 kT \left( \lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \\ \varepsilon &= \frac{l - l_0}{l_0} = \lambda - 1 \end{aligned} \right\} E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{d\sigma}{d(\lambda - 1)} = \frac{d\sigma}{d\lambda} = N_0 kT \left( 1 + \frac{2}{\lambda^3} \right)$$

$$N_0 = \frac{\rho \tilde{N}}{M_c} \left( 1 - \frac{2M_c}{M} \right) = \frac{1 \times 10^6 \times 6.02 \times 10^{23}}{1 \times 10^4 \text{ g/mol}} \times \left( 1 - \frac{2 \times 1 \times 10^4}{50 \times 10^4} \right)$$

$$= 5.78 \times 10^{25} / \text{m}^3$$

当 $\lambda = 2$ 时,  $E = 2.38 \times 10^5 \times \left( 1 + \frac{2}{8} \right) = 2.975 \times 10^5 \text{ N/m}^2$

9. 在 $30^\circ\text{C}$ ，于Voigt力学模型上施加一恒定力 $\sigma_0 = 10^7 \text{ N/m}^2$ 。假设：（1）弹簧 $E$ 服从橡胶状态方程，已知小变形 $\lambda \rightarrow 1$ 弹性常数 $G = 0.333 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ ；（2）粘壶 $\eta$ 服从WLF方程，已知 $T_g = 5^\circ\text{C}$ 时， $\eta_{5^\circ\text{C}} = 4.9 \times 10^{16} \text{ Ns/m}^2$ ，试计算在 $10^4 \text{ s}$ 后总变形。

解:  $\varepsilon_t = \varepsilon_\infty \left( 1 - e^{-t/\tau} \right) = \frac{\sigma_0}{E} \left( 1 - e^{-t/\tau} \right)$

根据橡胶杨氏模量与剪切模量关系  $E = 3G \approx 1 \times 10^7 \text{ N/m}^2$

$$\tau = \frac{\eta_T}{E}$$

粘壶服从WLF方程  $\lg \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} = \frac{-17.44 \times 25}{51.6 + 25} = -5.692$

$$\eta_T = \eta_{T_g} \cdot 10^{-5.692} = 4.9 \times 10^{16} \cdot 10^{-5.692} = 9.96 \times 10^{10} \text{ N} \cdot \text{s} / \text{m}^2$$

$$= 4.9 \times 10^{10.308} = 4.9 \times 10^{0.308} \times 10^{10}$$

$$\tau = \frac{\eta_T}{E} = \frac{9.96 \times 10^{10}}{1 \times 10^7} = 10^4 \text{ s} \quad \therefore \varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} \left( 1 - e^{-t/\tau} \right) = 0.634 = 63.4\%$$

11. 从聚异丁烯应力松弛叠和曲线得知，在 $25^\circ\text{C}$ ，应力松弛到模量为 $10^6 \text{ N/m}^2$ 时需要10h；试计算在 $-20^\circ\text{C}$ 下，应力松弛到同样模量需要多少时间。（已知聚异丁烯 $T_g = -70^\circ\text{C}$ ）。

解:  $\lg a_{25} = \frac{-17.44[25 - (-70)]}{51.6 + [25 - (-70)]} = -11.30 \quad \lg a_{-20^\circ\text{C}} = -8.58$

$$a_T = \frac{\tau_T}{\tau_0} \Rightarrow \tau_0 = \frac{\tau_T}{a_T}$$

$$\frac{\tau_{25}}{a_{25}} = \frac{\tau_{-20}}{a_{-20}} \Rightarrow \tau_{-20} = \tau_{25} \cdot \frac{a_{-20}}{a_{25}} = 10 \times \frac{10^{-8.58}}{10^{-11.3}} = 10^{3.72} = 5248 \text{ h}$$

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

解:  $\eta = Ae^{E/RT}$        $\eta_1 = Ae^{E/423.15R}$        $\eta_2 = Ae^{E/RT_2}$

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{1}{2} \quad \frac{Ae^{E/RT_2}}{Ae^{E/423.15R}} = \frac{1}{2} \quad e^{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{423.15}\right)} = 0.5$$

$$\frac{2.34 \times 10^3}{8.314} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{423.15} \right) = -0.693$$

$$\frac{1}{T_2} = 0.002117; \quad \text{则: } T_2 = 472.36 = 199.22^\circ\text{C}$$

$$T_2 - T_1 = 472.36 - 423.15 = 49.22^\circ\text{C}$$

14. 欲将一聚合物熔体的粘度降低一半，试估算聚合物的重均分子量应降低多少？

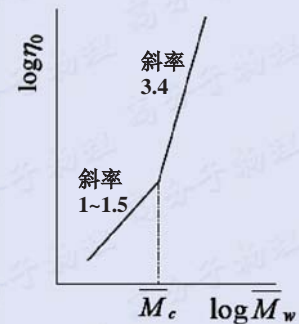
解: (1) 假定  $M < M_c$ ，则  $\eta_0 = K_1 \bar{M}_w$

$$\frac{\eta_{02}}{\eta_{01}} = \frac{K_1 \bar{M}_{w2}}{K_1 \bar{M}_{w1}} = \frac{1}{2}$$

(2) 假定  $M > M_c$ ，则  $\eta_0 = K_2 \bar{M}_w^{3.4}$

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

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



15.

