一、填空（每空 1 分，共 51 分）

1-1．理想链是只有__近程__作用而无__远程__作用的模型高分子链。实际体系中，__熔体__本体__，__Θ__状态下的高分子链都服从理想链的行为特征。

1-2．含杂原子的高分子链一般柔性较高，原因是__键长增加，侧基减少（写到侧基减少即可）__；主链含双键的高分子链一般柔性较高，原因是__键角增大__和__侧基减少__；对称取代的高分子链一般柔性很高，原因是__TG 间能垒降低（旋转偶极矩减小）__。

1-3．在良溶剂中，链段/链段相互吸引__弱__于链段/溶剂相互吸引，在不良溶剂中，链段/链段相互吸引__强__于链段/溶剂相互吸引，在Θ溶剂中，链段/链段相互吸引__稍强__于链段/溶剂相互吸引。 $G=\frac{NKT}{V}=\frac{\rho RT}{M_c}(1-\frac{2M_c}{M})$

1-4．橡胶材料的温度越高，模量越__高__；拉伸比越高，模量越__低__；交联密度越高，模量越__高__；网链分子量越高，模量越__低__，网络自由端越多，模量越__低__。 $\frac{\mu}{V}=\frac{2N}{\phi V}$

1-5．相同分子量的聚合物溶于同一良溶剂，温度越高，特性粘度越__高__；聚合物支化度越高，特性粘度越__低__。 $[\eta]=KM^{\alpha}$ $\Delta S_{mix}=-k[\frac{\phi_1}{x_1}\ln\phi_1+\frac{\phi_2}{x_2}\ln\phi_2]$

1-6．将聚合物与溶剂混合形成稀溶液。温度越高，混合熵越__不变__；聚合物的聚合度越高，混合熵越__低__；聚合物浓度越高，混合热越__高__，聚合物与溶剂吸引作用越强，混合热越__大__。 $\Delta H_m=TkX\phi_1\phi_2$ $\Delta H_m=TkX\phi_1\phi_2$

1-7．二元混合物相图中的 spinodal 是不同温度下自由能-组成曲线上__拐__点的连线，binodal 是不同温度下自由能-组成曲线上__极小值__点的连线，binodal 之外为__稳态__区，不发生相分离；binodal 与 spinodal 之间为__亚稳__区，相分离机理为__成核增长__；spinodal 之内为__非稳__区，相分离机理为__旋节分解__。

1-8．无穷分子量聚合物的溶液中临界点上χ__=__0.5，有限分子量聚合物的溶液中临界点上χ__>__0.5，分子量越低，临界点上χ值越__高__。 KM^{α}

1-9．数均分子量可以用__（气相）渗透压__法、__端基分析（NMR）__法、__GPC__法、__冰点降低__法测定，重均分子量可以用__光散射__法、__GPC__法测定。

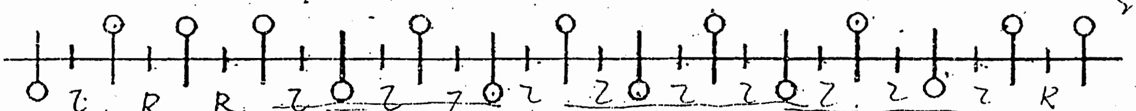
1-10．聚合物网络用溶剂溶胀，网络交联度越高，平衡溶胀度越__小__，聚合物密度越高，平衡溶胀度越__小__，聚合物与溶剂吸引作用越强，平衡溶胀度越__大__，溶剂摩尔体积越大，平衡溶胀度越__小__。 $(\frac{1}{2}-\chi)$

1-11．A_2 是表征聚合物与溶剂相互作用的参数，可以用__光散射__法与__渗透压__法测定。良溶剂中 A_2 __>__ 0，不良溶剂中 A_2 __<__ 0，Θ溶剂中 A_2 __=__ 0。

1-12．溶液中高分子链间的远程作用主要体现为排除体积作用，良溶剂中排除 v __>__ 0，不良溶剂中排除 v __<__ 0，Θ溶剂中排除 v __=__ 0，无热溶剂中排除 v __>__ 0。

二、计算与讨论题（每题 7 分；共 49 分）

2-1 求下列分子链的 RRR%。



解：$RRR\%=\frac{8}{12}=\frac{2}{3}$ $\frac{8}{12}=\frac{2}{3}$ $\frac{8}{12}$

2-2 一高分子样品经分级得到平均分子量为 1 万、2 万、5 万、10 万和 20 万 5 个级分，重量分别为 1g、3g、5g、4g、2g，分级过程没有重量损失，求各级分的累积重量分数。

$\frac{1}{30}$，$\frac{5}{30}$ $\frac{13}{30}$ $I_j=\frac{1}{2}w_j+\sum_{i}^{j-1}w_i$

$\frac{22}{30}$ $\frac{28}{30}$

解：各级分重量分数分别：$\frac{1}{15},\frac{3}{15},\frac{5}{15},\frac{4}{15},\frac{2}{15}$

所以各级分的累积重量分数为：$\frac{1}{30},\frac{5}{30},\frac{13}{30},\frac{22}{30},\frac{28}{30}$

2-3 计算分子量为 1×10^5 的聚丙烯(C_∞=6.8)的 Kuhn 长度，并求每 Kuhn 单元中所含单体数。

解：$b=\frac{r_0^2}{r_{\max}}=\frac{C_\infty nl^2}{nl\sin\frac{\theta}{2}}=\frac{C_\infty l}{\sin\frac{\theta}{2}}=\frac{6.8\times0.154}{0.817}=1.28nm$

$$\frac{b}{2l\sin\frac{\theta}{2}}=\frac{1.28}{0.251}=5$$

2-3 计算分子量为 1×10^5 的聚异丁烯(C_∞=6.6，α=2)在苯中的重叠浓度。

解：$\langle r^2\rangle=\alpha^2C_\infty nl^2=4\times6.6\times\frac{1\times10^5}{48+8}\times2\times(1.54\times10^{-8}cm)^2=6.59\times10^{-11}cm^2$

$$\langle s^2\rangle^{1/2}=(<r^2>_0/6)^{1/2}=3.31\times10^{-6}cm$$

$$V_e=\frac{4}{3}\pi\times(3.31\times10^{-6}cm)^3=1.52\times10^{-16}cm^3$$

$$M=\frac{1\times10^5}{6.023\times10^{23}}=1.66\times10^{-19}g$$

$$c_2^*=\frac{1.66\times10^{-19}}{1.52\times10^{-16}}=1.09\times10^{-3}$$

2-4 用相似模型推导得到的橡胶状态方程与实验曲线比较，发现在小拉伸比处方程出现较小的正偏差，在大拉伸比处方程出现很大的负偏差，解释原因。

答：末端修正；结晶。

2-5 某橡胶材料未拉伸时的模量为 0.3 MPa，求拉伸到应变 150%处的模量。

解：$\frac{d\sigma}{d\varepsilon}=\frac{d\sigma}{d\lambda}=\frac{NkT}{V}\left(1+\frac{2}{\lambda^3}\right)$

2-6 聚苯乙烯的四氢呋喃溶液 25°C 下 $K=11\times10^{-3}$g/mL，α=0.725；聚氯乙烯的四氢呋喃溶液 25°C 下 $K=16.3\times10^{-3}$g/mL，α=0.78。在 GPC 测定中，已知保留时间为 32min 的聚苯乙烯级分的分子量为 77000g/mol，求相同保留时间聚氯乙烯级分的分子量。

解：$\lg M_2 = \dfrac{1+\alpha_1}{1+\alpha_2}\lg M_1 + \dfrac{1}{1+\alpha_2}\lg\dfrac{k_1}{k_2}$

2-7 聚氯乙烯的溶度参数为 19.6MPa$^{1/2}$，干聚合物比重为 1.4g/cm^3，求可以气化的聚氯乙烯的聚合度上限（已知 C-C 化学键能为 346KJ/mol）。

解：聚氯乙烯的内聚能密度$19.6^2 = 384.16MPa = 384.16J/cm^3$

设聚氯乙烯的聚合度上限为 x，则分子量为 62.5x（*g/mol*）

所以分子链体积为$62.5x/1.4 = 44.6xcm^3/mol$

聚氯乙烯的内聚能$384.16\times 44.6x = 346000J/mol$

所以 x=20

$$\delta^2 = \frac{\Delta E}{V_m}$$

$$\delta^2 \cdot V_m = \Delta E$$

$$\Delta E = \delta^2 V_m = \delta^2 \times \frac{M}{\rho}$$

$$= \delta^2 \times \frac{62.5x}{1.4} = 3$$

08期末

共 20 题，每题 5 分。

一、讨论题：

C>D>B>A

1-1、写出下列聚合物熔点的高低顺序并说明理由。

A、聚乙烯，B、聚丙烯，C、尼龙 66，D、尼龙 1010

答：从高到低依次是：D、C、B、A。理由：氢键，氢键密度，分子链柔性。

1-2 温度和切变速率对聚乙烯和聚碳酸酯熔体流动性的影响不同，解释原因。

~~答：聚乙烯（柔性链），切敏，聚碳酸酯（刚性链），温敏。~~

1-3 非牛顿指数 n 与 Avrami 指数 n 各表征聚合物的哪种性质？分别讨论 n 的不同取值范围所对应的聚合物行为变化。

Avrami： $1-X_t = e^{-kt^n}$

$n_{均} = n_{异}+1$

答：非牛顿指数 n 表征聚合物流体的表观粘度随剪切速率变化的规律，n>1 膨胀性流体，n<1 为假塑性流体。 $\eta_a = \frac{\sigma}{\dot\gamma} = k\dot\gamma^{n-1}$

Avrami 指数 n 表征聚合物结晶过程结晶成核维数，n=成核维数+时间维数，n 值越大，表示异相成核为主。 $n_{异} = n_{均}-1$

1-4 仅分子量不同的两种聚合物样品，哪个玻璃化温度高？哪个熔点高？解释原因。

$M\uparrow$，$T_g\uparrow$ $T_m\uparrow$

答：高分子量样品，玻璃化温度低，熔点升高。原因均为链末端的影响。链末端带有多余的自由体积，导致末端越多（分子量越低），玻璃化温度越低。末端与主链结构不同，作为杂质，含量越高（分子量越低），熔点越低。

1-5 讨论聚合物中球晶、串晶、横晶的生成条件与成核方式。

答：球晶：点成核；浓溶液中析出或熔体冷却结晶

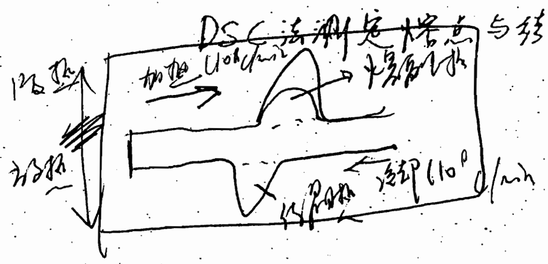
串晶：行成核；取向状态下结晶

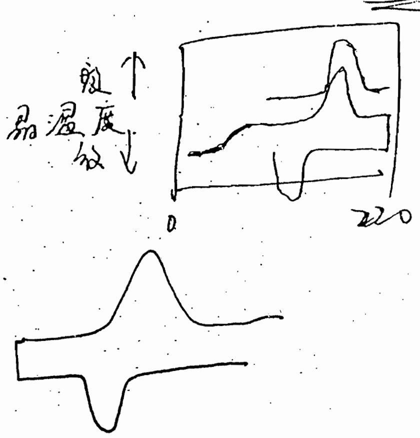
横晶：面成核；熔体在应力作用下结晶

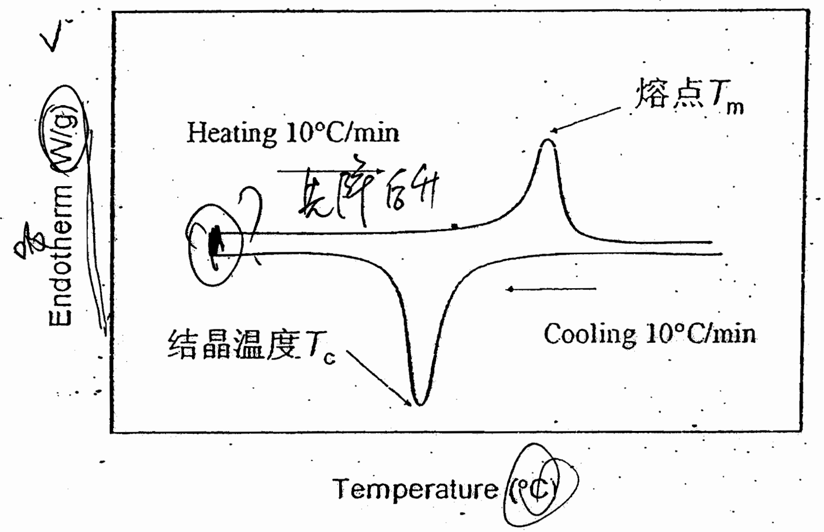
二、作图题(示意图即可)：

2-1 分子量为 5 万的聚丙烯熔体从 220°C 以 10°C/min 冷却至室温，然后马上以 10°C/min 加热到 200°C 的 DSC 谱图。

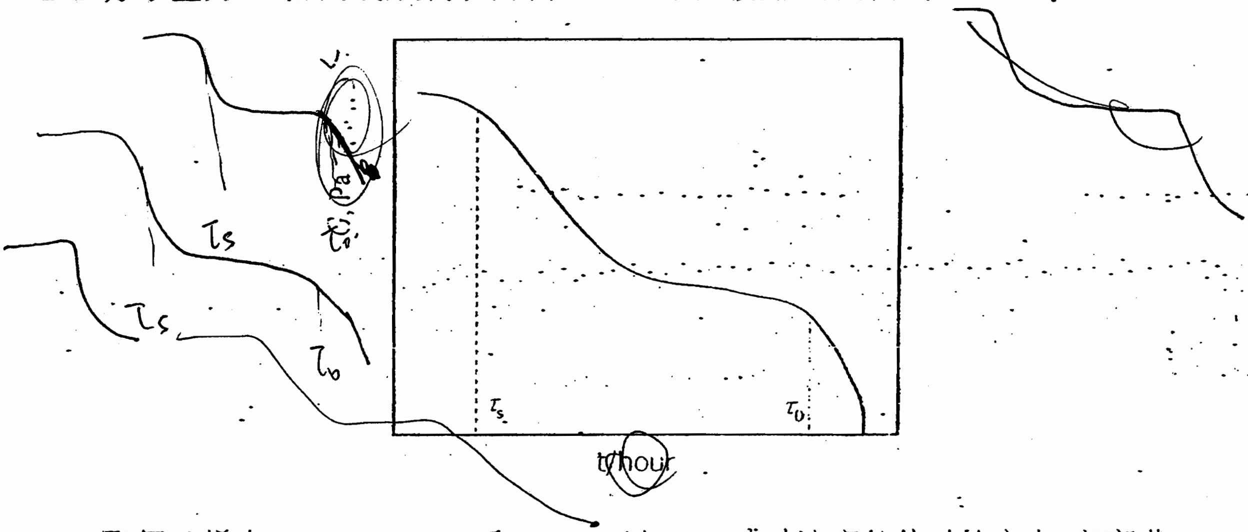
DSC法测定熔点与结晶温度



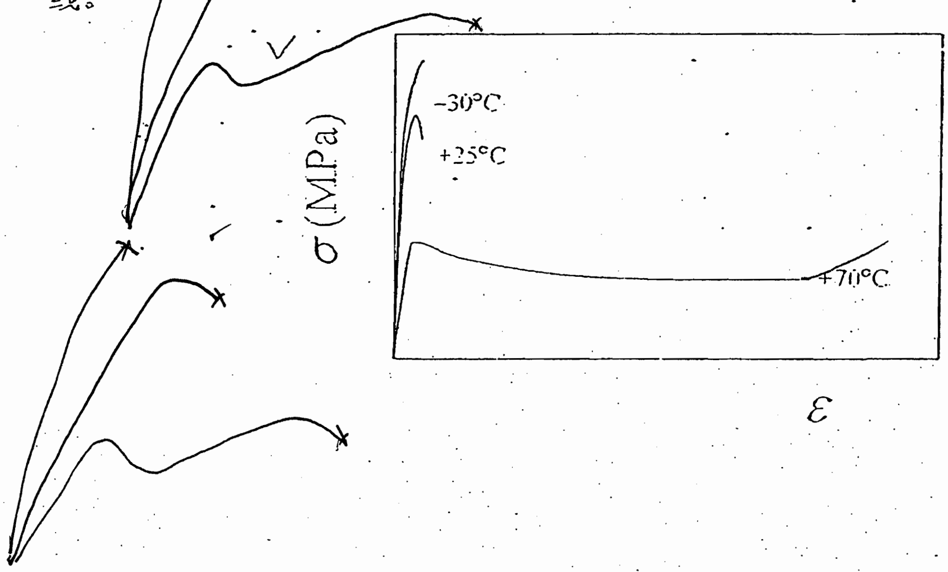




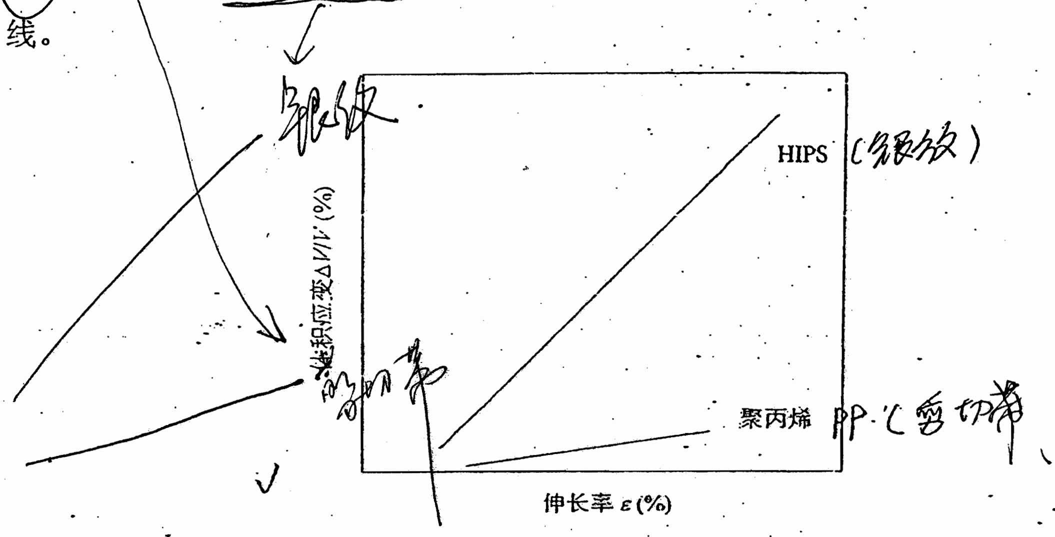
2-2 分子量为 20 万的线形聚异丁烯在 25°C 下的模量-时间曲线。



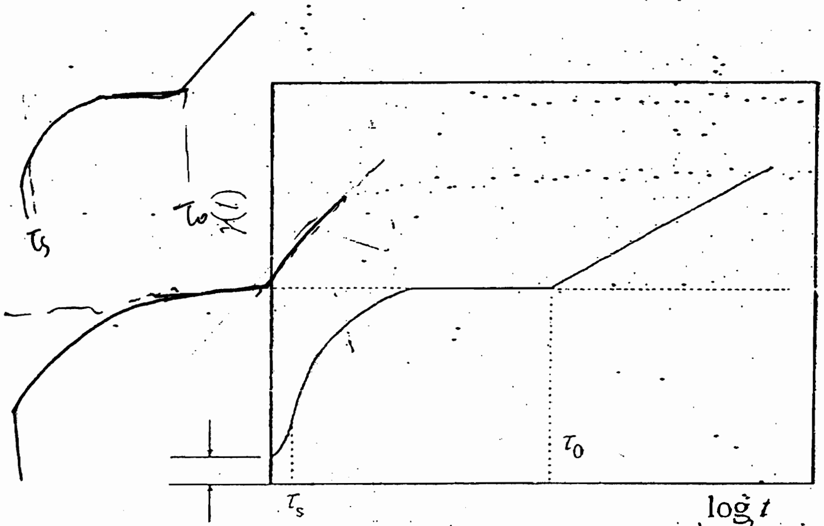
2-3 聚氯乙烯在−30°C、+25°C 和+70°C 以$\dot{\varepsilon}=10^{-3}s^{-1}$速率拉伸时的应力-应变曲线。



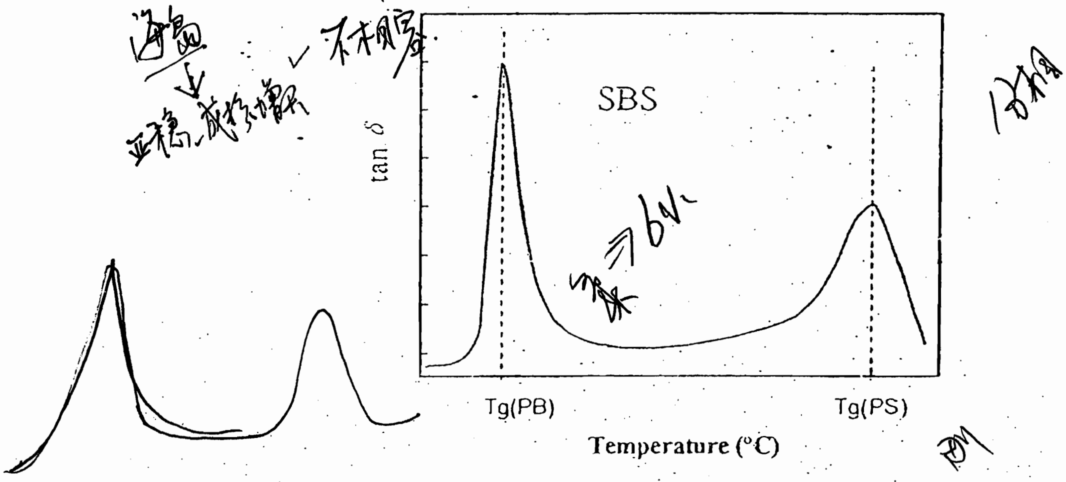
2-4 聚丙烯与高抗冲聚苯乙烯在 20°C 拉伸时的体积应变$\Delta V/V$对应变ε作图的曲线。



2-5 室温下对分子量为 10 万的聚氯乙烯样品加载一个载荷，画出样品的蠕变曲线。

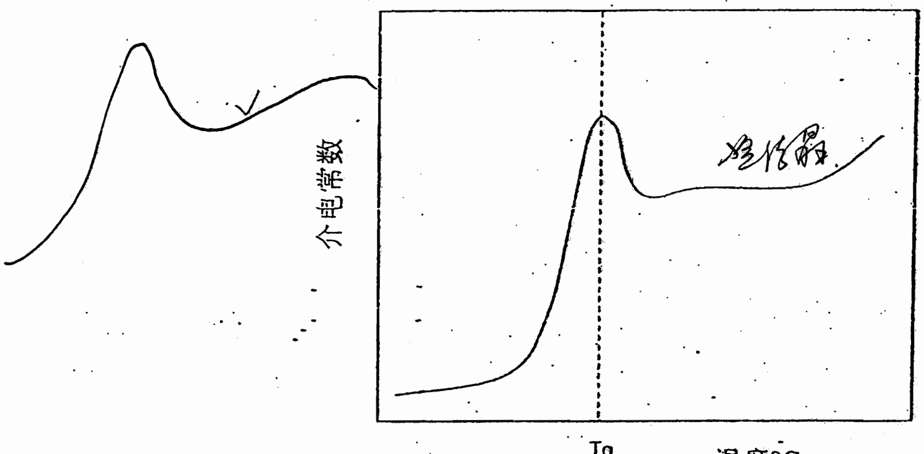


2-6 对 SBS 样品进行动态力学测试，画出 tan δ 对温度的实验曲线。



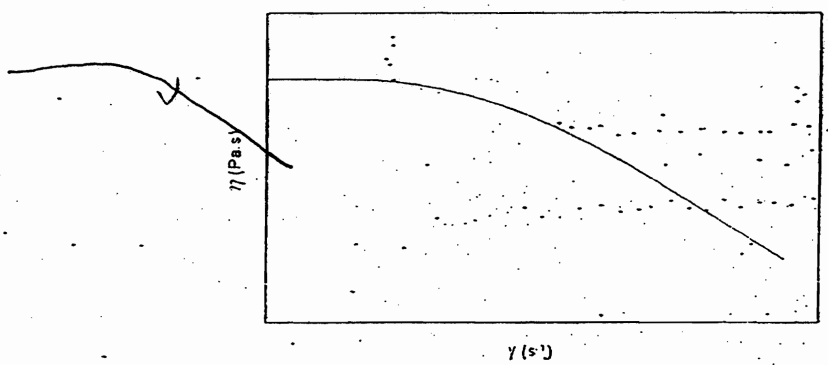
PET 冷结晶

2-7 淬冷聚对苯二甲酸乙二醇酯进行介电测试，画出介电常数对温度的曲线。



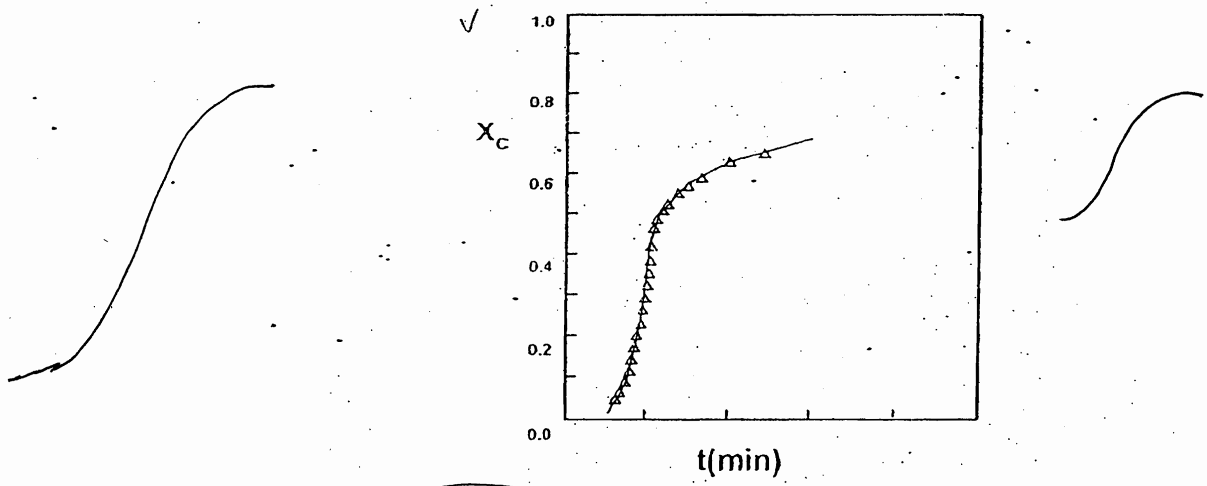
2-8 线形低密度乙烯进行流动性能测试，画出表观粘度对剪切速率的曲线。

$\eta-\dot{\gamma}$



假塑性 流体的

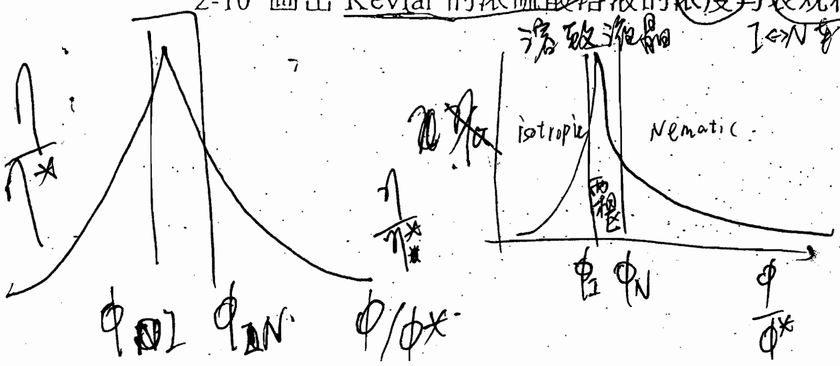
2-9 等温测定聚对苯二甲酸丙二醇酯的结晶速率，画出结晶程度对时间的曲线。

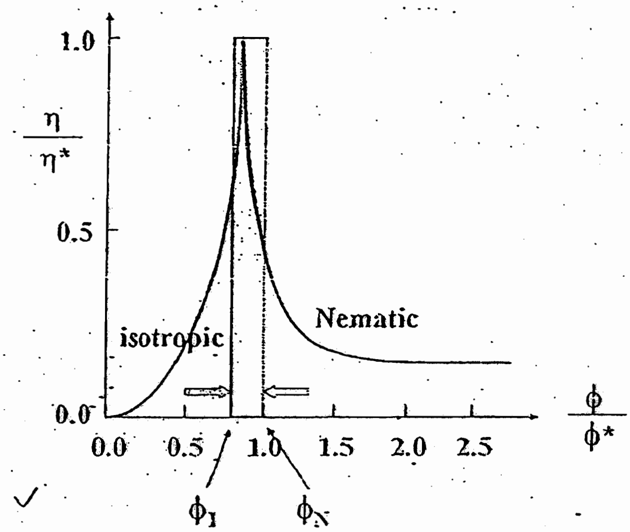


慢快慢
成核 二次结晶
一次结晶

2-10 画出 Kevlar 的浓硫酸溶液的浓度与表观粘度的关系曲线。

溶致液晶 I↔N 转变





三、计算题:

3-1 已知全同立构聚丙烯完全结晶时的密度为 0.936 g/cm^3，完全非晶态的密度为 0.854 g/ cm^3，现有该聚合物试样一块，体积为 1.42×2.96×0.51 cm^3，重量 1.94 g，计算其体积结晶度。 $\rho=\frac{m}{V}$ $\alpha=\frac{\rho-\rho_a}{\rho_c-\rho_a}$

密度法测结构 $\varphi_c=\frac{V_c}{V}=\frac{\rho-\rho_a}{\rho_c-\rho_a}$

解: $\rho=\frac{m}{V}=\frac{1.94}{1.42\times2.96\times0.51}=0.905g/cm^3$

$$\varphi_C=\frac{\rho-\rho_a}{\rho_c-\rho_a}=\frac{0.905-0.854}{0.936-0.854}=0.62$$

3-2 某聚合物试样，25℃时应力松弛到模量为 10^5N/m^2 需要 5hr。试计算−20℃时松弛到同一模量需要多少时间? (已知该聚合物的 T_g = −70℃) $\log a_T$

WLF 方程:

解: $$\lg\frac{t_{25}}{t_{-20}}=\lg\frac{t_{25}}{t_{Tg}}-\lg\frac{t_{-20}}{t_{Tg}}=\frac{-17.44\times(25+70)}{51.6+(25+70)}-\frac{-17.44\times(-20+70)}{51.6+(-20+70)}$$

$$=-11.3+8.58=-2.72$$

$\log a_T=\log\frac{t_T}{t_g}=\frac{-17.44(T-}{51.6+(T-}$

$\lg\frac{t_{25}}{t_{-20}}=\lg\frac{t_{25}}{t_{Tg}}-\lg\frac{t_{-20}}{t_{Tg}}=\frac{-17.44(25+70)}{51.6+(25+70)}-$

$$t_{-20}=\frac{t_{25}}{10^{-2.72}}=\frac{5}{0.0019}=2.6\times10^3\text{hr}$$

3-3 某取向聚合物中的链段 30%的链段平行于参考方向，30%的链段垂直于参考方向，40%的链段与参考方向夹角为 30°，求此聚合物的 Hermans 取向因子。解

$f=\frac{1}{2}(3\langle\cos^2\varphi\rangle-1)$

$\langle\cos^2\varphi\rangle=30\%\times1^2+30\%\times0+40\%\times(\frac{\sqrt{3}}{2})^2$

解: $$\langle\cos^2\theta\rangle=0.3\times(\cos0^0)^2+0.3\times(\cos90^0)^2+0.4\times(\cos30^0)^2$$

$$=0.3+0.3=0.6$$

取向度因子: $f=\frac{1}{2}(3\cos^2\theta-1)$

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

$$f=\frac{1}{2}(3\langle\cos^2\phi\rangle-1)=\frac{1}{2}(3\times0.6-1)=0.4$$

$\tau = \frac{G\eta}{G} = 100s.$

~~$J_\infty = 10^{-8}$~~ $\gamma_\infty = \frac{\sigma_0}{G} = \frac{2\times10^6}{10^8} = 0.02.$

?. 3-4 Kelvin 模型的弹簧模量为 10^8Pa，粘壶粘度为 10^{10}Pa.s。t=0 时刻施加应力 2MPa，t=25s 去除该应力，计算 t=50s 时的应变。

$\gamma(25) = \gamma_\infty(1-e^{-25/100})$

$\gamma = \gamma_\infty(1-e^{-t/\tau})$ $\gamma(50) = \gamma(25)e^{-\frac{25}{100}}$

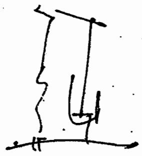
解：　τ = 100s。　$\tau = \eta/G = 100\ s.$

$\gamma_{100} = \frac{\sigma_0}{G} = \frac{2\times10^6}{10^8} = \frac{2}{100}$

$$\gamma_{50} = \frac{2}{100}(1-e^{-50/100}) + \frac{-2}{100}(1-e^{-25/100}) = 0.00345$$

$\gamma_{200} =$

3-5 欲使高分子量聚乙烯熔体的零切粘度减小一半，重均分子量必须降低多少？



解：$\eta_0 = KM^{3.4}$，所以 $\frac{\eta_0}{\eta_0'} = (\frac{M}{M'})^{3.4} = \frac{1}{2}$　　零切粘度与分子量关系：$\eta_0 = kM^{3.4}$

M=0.816M’　　$\tau = \frac{10^{10}}{10^8} = 100$

$\tau = \frac{\eta}{G}$ $\gamma_\infty = \frac{\sigma_0}{G}$　　$\gamma(50) = \frac{2\times10^6}{10^8}(1-e^{-50/100}) - \frac{2\times10^6}{10^8}(1-e^{-\frac{25}{100}})$

$\gamma_{50} = \gamma_\infty(1-e^{-50/100}) - \gamma_\infty(1-e^{-25/100})$　$= kM^{3.4}$

$\frac{\eta_0'}{\eta} = (\frac{M'}{M})^{3.4} = \frac{1}{2}$　$k = 0.816$

$\frac{M'}{M} = \sqrt[3.4]{0.5}\ M$

$\eta = kM^{3.4}$

$\eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$