

北京化工大学 2005—2006 学年第一学期

《高分子化学》期末考试试卷

班级: _____ 姓名: _____ 学号: _____ 分数: _____

题号	一	二	三	四	五	总分
得分						

一、填空题 (35 分, 每空一分)

1. 酸性条件下, 己内酰胺开环聚合遵循 (1) 逐步聚合 机理, 而在碱性条件下则以 (2) 连锁聚合 的机理进行反应, 所得产物的商品名为 (3) 尼龙-6, 按主链结构分类, 它属于 (4) 杂链 聚合物。

2. 在推导自由基初期聚合反应动力学方程和自由基瞬时共聚组成方程时, 我们同时使用了三个假设, 它们是 (5) 稳态假设、(6) 等活性假设 和 (7) 自由基寿命很短。

3. 本学期我们分别以苯乙烯、醋酸乙烯、苯乙烯-顺丁烯二酸酐、甲基丙烯酸甲酯为单体进行了自由基聚合的实践, 它们的聚合实施方法应分别属于 (8) 本体聚合、(9) 乳液聚合、(10) 溶液聚合、(11) 本体聚合。

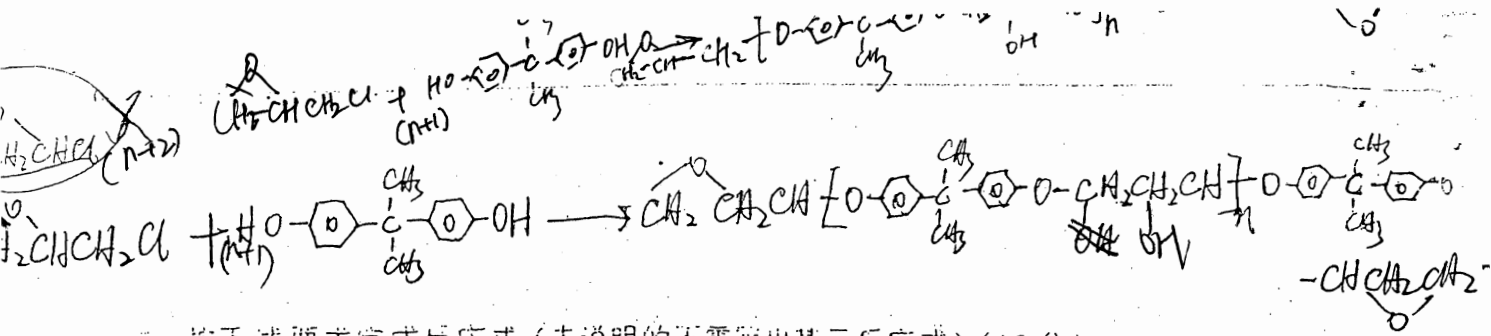
4. 从链引发角度来看, 阴离子、阳离子、自由基聚合的特征分别为 (12) 快、(13) 快、(14) 慢。由于活性中心的结构不同, 从链终止角度看, 则分别表现为 (15) 双基终止、(16) 单基终止、(17) 歧化终止 的特征。

5. 聚丁二烯可能存在的立构规整性聚合物有 (18) 顺式-1,4-聚丁二烯、(19) 反式-1,4-聚丁二烯、(20) 1,2-聚丁二烯、(21) 3,4-聚丁二烯 (写名称)。

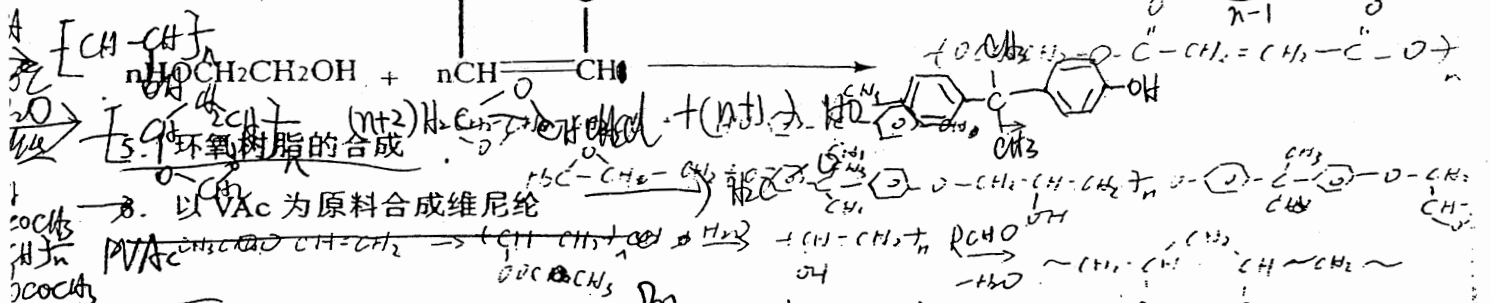
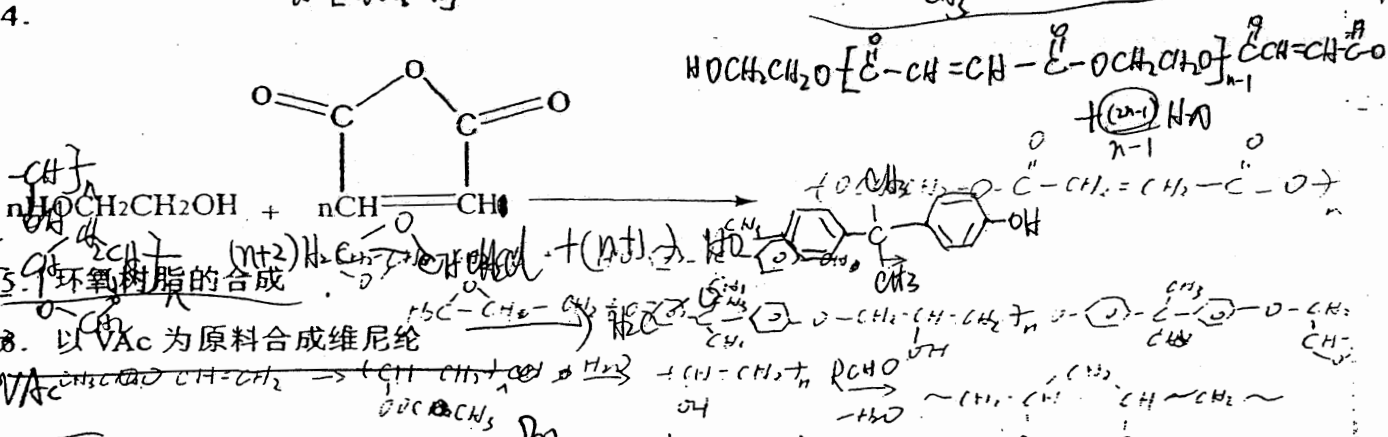
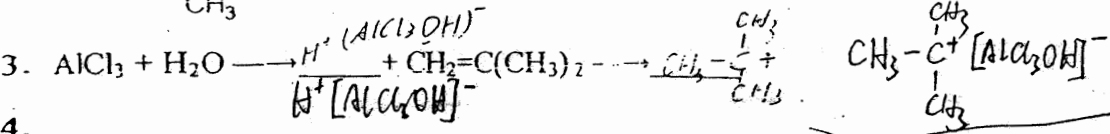
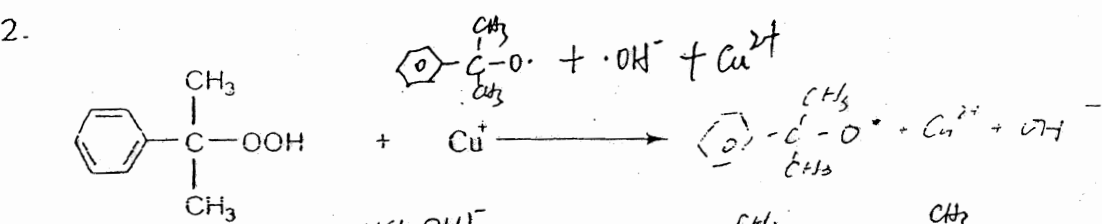
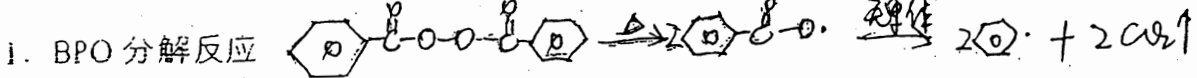
6. 路易斯酸通常可引发单体进行 (22) 阳离子聚合, 路易斯碱通常可引发单体进行 (23) 阴离子聚合, 二者适当配合可引发单体进行 (24) 配位聚合。

7. 苯乙烯 (M_1) 与甲基丙烯酸甲酯 (M_2) 进行自由基共聚, $r_1=0.52$, $r_2=0.46$, 其共聚曲线与对角线有一交点称为 (25) 理想共聚, 因此它们属于 (26) 理想共聚, 该点共聚物组成为 $F_1=$ (27) 0.53, 要合成质量比为 1:1 的组成均匀的共聚物, 采用的方法为 (28) 恒比共聚。若改用 (BuLi) 引发, 则 r_1 (29) < 1, r_2 (30) < 1 (填 ">" 或 "<")。

8. 在热作用下, 聚乙烯、聚甲醛、聚丙烯会发生热降解, 其热降解行为分别为 (31) 无规断链、(32) 解聚、(33) 侧基消除。顺丁橡胶采用 (34) 硫磺 交联, 乙丙橡胶采用 (35) 过氧化物 交联。



二、按下述要求完成反应式 (未说明的不需写出基元反应式) (15分)



三、简答题 (30分)

1. 解释下列名词: 凡塞效应, 凝胶效应, 笼蔽效应, 极性效应

下面是几种链式聚合的引发剂: $\text{TiCl}_3(\alpha) + \text{AlEt}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li}$

请回答下列问题:

(1) 教学实验中醋酸乙烯酯聚合的引发剂是哪种? 如欲提高此聚合体系的聚合速率, 比较有效的手段是什么?

(2) 丙烯的聚合采用哪种引发剂? 该聚合属于哪些类型的聚合反应?

(3) 苯乙烯可用哪些引发剂引发聚合? 哪种引发剂得到的聚合物分子量分布最窄?

(4) 合成 LDPE、HDPE、LLDPE 的单体、催化剂及聚合物结构有何差别? LDPE 的结构是如何形成的?

LDPE: 单体 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 催化剂 O_2 , 聚合物结构 支链
 HDPE: 单体 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 催化剂 $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{Et})_3$, 聚合物结构 直链

四、计算题 (20 分)

i. 由己二胺和己二酸合成聚酰胺 ($K=365$).

(1) 如果己二胺和己二酸等 mol 反应, 估算封闭体系的 X_n 最大可达多少?

(2) 如果己二胺和己二酸等 mol (己二胺和己二酸均为 2mol) 反应, 要达到 $X_n=100$ 的聚合物, 体系中水应控制在多少

(3) 如果己二胺和己二酸非等 mol 反应, 要求当反应程度为 0.995 时分子量

(M_n) 控制为 16000, 试计算两单体的当量系数 r 和过量分率 q .

2. 在 100 毫升甲基丙烯酸甲酯中加入 0.0242 克过氧化二苯甲酰, 于 60°C 下聚合, 反应 1.5 小时后得到 3 克聚合物, 测得数均相对分子质量为 831,500. 知 60°C 下引发剂的半衰期为 48 小时, $f=0.8$, $C_i=0.02$, $C_m=0.1 \times 10^{-4}$, 甲基丙烯酸甲酯密度为 0.93 g/ml. 求:

(1) 甲基丙烯酸甲酯在 60°C 下的 k_p^2/k_t 值.

(2) 在该温度下的动力学链长 $\bar{\nu}$.

(3) 如果聚合温度变成 70°C , 定性说明反应 1.5 小时后得到的聚合物重量如何

变化? 相对分子质量如何变化?

$T \uparrow, R_p \uparrow, \bar{X}_n \downarrow$

五. 选作题 (5 分)

试用两种不同的方法制备嵌段共聚物, 并简单说明制备原理.

原脂 裂解 交换

活性阳离子聚合

SBS

SBS

SMAS 偶联剂

脂

PU \rightarrow 缩聚聚合 \rightarrow 控制比例

混炼 \Rightarrow 主链断裂, 开成自由基.

北京化工大学 2006—2007 学年第一学期

《高分子化学》期末考试试卷

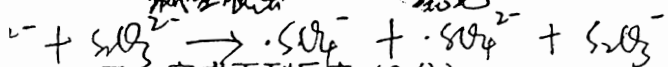
课程代码	P	S	E	2	2	5	0	T
------	---	---	---	---	---	---	---	---

班级: _____ 姓名: _____ 学号: _____ 分数: _____

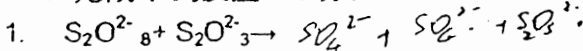
题号	一	二	三	四	五	总分
得分						

一、填空 (17分)

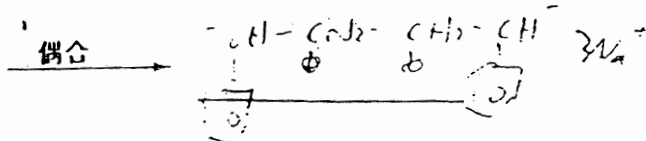
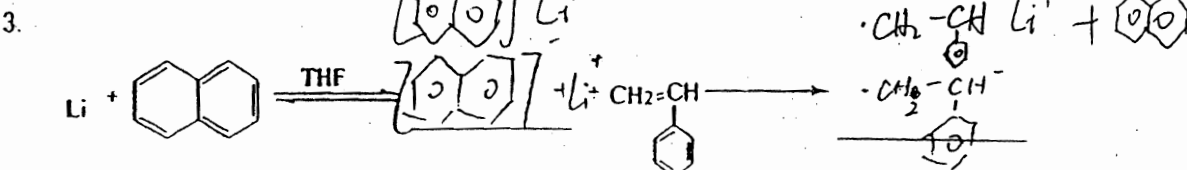
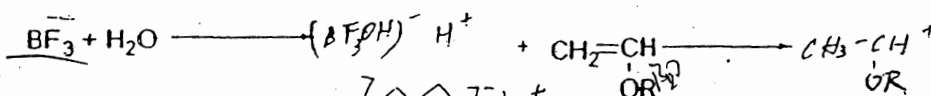
- 从聚合反应机理看, 聚苯乙烯的合成属 (1) 聚合, 尼龙-66 的合成属 (2) 聚合, 此外还有聚加成反应和开环聚合, 前者例如 (3), 后者例如 (4)。
- 自由基聚合的特征是 (5) (6) (7), 活性阴离子聚合的特征是 (8) (9) (10), 阳离子聚合的特征是 (11) (12) (13)。
- 本学期的教学实验中, 甲基丙烯酸甲酯的聚合、醋酸乙烯酯的聚合、苯乙烯的聚合及苯乙烯-顺丁烯二酸酐的共聚合分别采用的聚合实施方法为 (14)、(15)、(16)、(17), 其中, 苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物的序列结构为 (18)。
- 从热力学角度看, 三、四元环状单体聚合的主要推动力是 (19); 从动力学角度看, 杂环单体的聚合能力比环烷烃的聚合能力 (20) (大或小)。
- 路易斯酸通常为 (21) 聚合引发剂, 路易斯碱通常为 (22) 聚合引发剂, 二者适当配合通常为 (23) 聚合引发剂。
- 对 Ziegler-Natta 催化剂而言, 催化剂的主要类型有 (24)、(25)、(26)、(27)。
- 在热作用下, 聚乙烯、聚甲醛、聚氯乙烯会发生热降解, 其热降解行为分别为 (28)、(29)、(30)。

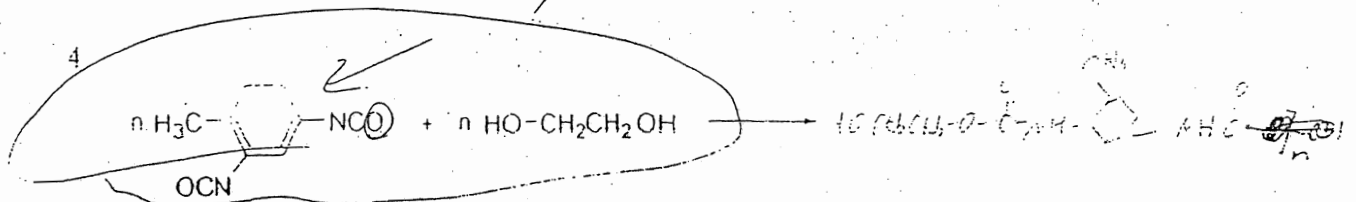
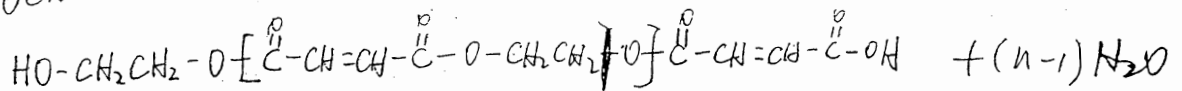
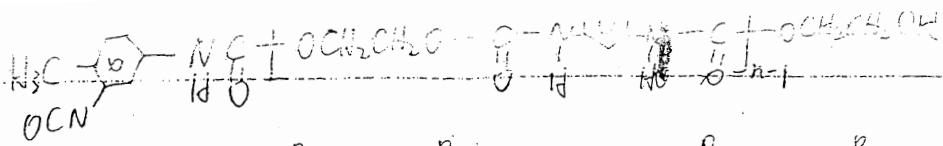


二、完成下列反应 (8分)

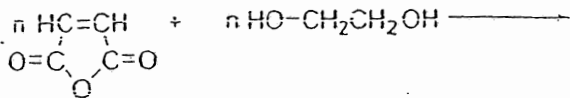


2.





5.



三、写出合成下列聚合物的反应式 (15 分)

1. 聚丙烯酰胺 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$
2. 丁基橡胶 IR
3. 环氧树脂 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
4. 维尼纶 (以 VAc 为原料)
5. 苯乙烯阳离子交换树脂 (从单体开始)

四、简答题 (40 分)

1. 邻苯二甲酸酐 (M_1) 与丙三醇 (M_2) 缩聚, 若:
 - ① $M_1 : M_2$ (摩尔比) = 1.50 : 0.98 $\frac{1.50 \times 1.5}{2.08} = 2.37$ $P_c = \frac{2}{2.37}$
 - ② $M_1 : M_2$ (摩尔比) = 2.0 : 2.1 $\frac{2.0 \times 1.5}{4.1} = 1.85 \times$
 - ③ $M_1 : M_2$ (摩尔比) = 3.0 : 2.0 $\frac{3.0 \times 1.5}{5} = 2.4$ $P_c = \frac{2}{2.4}$
 用 Carothers 法判断上述三种体系能否交联。若可以交联, 计算凝胶点。
2. 比较 HDPE、LDPE 和 LLDPE 的聚合机理、产品结构特点。
3. 自由基聚合、阴离子活性聚合、线形逐步聚合控制分子量的主要方法。
4. 下列单体能按照连锁聚合或逐步聚合中的哪些机理进行聚合: 甲基丙烯酸甲酯, 烷基乙烯基醚, 2,6-二甲苯酚, 氨基酸, 丙烯。
5. 两对单体共聚, 竞聚率分别为 $r_1=0.3$, $r_2=1.5$; $r_1=0.4$, $r_2=0.6$ 。分别画出共聚组成曲线, 并说明共聚类型; 若起始 $f_1^0=0.4$, 分析单体组成和共聚组成随转化率升高的变化趋势, 并说明控制组成均匀的共聚物的合适的方法。
6. 举例说明影响大分子聚合物反应的主要因素有哪些 (说明三点即可)?

五、计算题 (20 分)

1. 已知 BPO 在 60℃ 的 $t_{1/2}=48$ 小时, MMA 60℃ 的 $k_p^2/k_t=1.0 \times 10^2 \text{ L/mol.s}$, 如果起始投料为每 100ml 溶液中含有 20g MMA 和 0.1g 的 BPO 试求:

① 单体转化率 10% 的反应时间: $\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} t$

② 反应初期产物的 X_n (60℃ MMA 聚合, 15% 为偶合终止, 85% 为歧化终止, $f=1.0$)

$C_M=1.8 \times 10^{-3}$, $C_I=0.02$

2. 对苯二甲酸与乙二醇反应得到聚酯, 平衡常数 $K=4$ 。请回答下列问题:

- a. 对苯二甲酸与乙二醇均为 1.0mol 时, 求数均聚合度为 100 时的反应程度, 以及 n_w ? $X_n = \sqrt{\frac{K C_0}{2 + K C_0}} \Rightarrow 2$
- b. 在上述体系中另加对苯二甲酸 0.02 mol, 求反应程度 P 为 0.98 时的数均聚合度。

$\bar{X}_n = \frac{2}{2 + K(P - P^2)}$

北京化工大学 2007--2008 学年第一学期

《高分子化学》期末考试试卷

课程代码	P	S	E	2	2	5	0	T
------	---	---	---	---	---	---	---	---

班级: _____ 姓名: _____ 学号: _____ 分数: _____

题号	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	总分
得分											

一、填空题 (12 分)

1. PET 的中文名称是 聚对苯二甲酸乙二醇酯，结构式是 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}_3$ ，

括号内的部分又称 重复单元，称为 聚合度 (DP)。

2. 在推导自由基初期聚合反应动力学方程和自由基瞬时共聚组成方程

时，我们同时使用了三个假设，它们是 稳态假设、无链转移效应、

和 忽略双基终止。

3. 从链引发角度来看，活性阴离子、阳离子、自由基聚合的特征分别

为 慢、快、慢，由于活性中心

的结构不同，终止反应分别表现为 双基终止、链转移、

链转移 的特征。

4. 离子聚合中溶剂的极性对反应速率影响大，原因 溶剂极性影响活性中心

是 溶剂极性影响活性中心，溶剂极性影响活性中心，溶剂极性影响活性中心。

5. Ziegler-Natta 催化剂的主要类型

有 二组分、三组分、茂、载体。

1. 1mol 的 aAa 与 1mol 的 bBb 进行缩聚反应 (a, b 为官能团), $K=10000$

(11 分)
$$\bar{X}_n = \frac{2N_0}{N_0 - 2N_0 \cdot p} = \frac{2}{1 - p}$$

$$\bar{X}_n = 150 \Rightarrow 1 - p = \frac{2}{150} \Rightarrow p = 0.995$$

$$N_0 = \frac{2}{1 - p} = \frac{2}{1 - 0.995} = 400$$

$$N_0 = 400 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$r = \frac{2}{2 + 2Cb}$$

1. 若要将 \bar{X}_n 控制在 150, 反应程度为 0.995 时需加入多少摩尔 Cb? 3

2. 若用 $f_b=4$ 的化合物代替上述 $f_b=2$ 的化合物 (两物质的总官能团数相等), 采用 Carothers 方法计算凝胶点。 $\bar{X}_n = 150$

$$\bar{X}_n = \frac{2}{1 - p} \Rightarrow 150 = \frac{2}{1 - p} \Rightarrow p = 0.995$$

$$r = \frac{2}{2 + 2Cb} = 0.75$$

3. 结合题六和题七, 比较连锁聚合和逐步聚合的相对分子质量、转化率

随时间变化趋势?

电线电缆绝缘层	PC 双酚A 塑料 绝缘	环氧树脂	塑料 绝缘
工程塑料	聚甲醛 机械零件	SBR 合成橡胶	合成橡胶
泡沫塑料	ABS 工程塑料	IR 合成橡胶	合成橡胶
	聚碳酸酯 PC 航空领域	丁基 内胎	内胎
	顺丁橡胶 轮胎	氯丁橡胶 密封	密封

六、有以下几种聚合物(A) cis-BR (B) S-SBR (C) HIPS (D) PS(按本学
高化实验方法合成)。(20分)

- 1、写出聚合物的聚合机理和聚合物的主要用途？ 4
- 2、聚合物 A 只是该单体的多种形式的立构规整聚合物中的一种，
请说出聚合物 A 的其它几种立构规整聚合物的中文名称 3
- 3、在 75℃ 下合成聚合物 D，已知 1000 ml 的聚合体系中含 1.0g 单
体(M=104)和 0.1g 引发剂(M=242)，单体密度为 0.906g/ml，引发剂半
衰期为 10h, $k_p=176 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$, $k_t=3.6\times 10^7 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$, $C_M=0.85\times 10^{-4}$ 。
青求出聚合初期聚合反应速率和聚合度，若要调整为 8 万，须采取哪些
措施（至少说出三条）？

$$k_d = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{10 \times 3600} = 1.93 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$R_p = k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{3/2} [I]^{1/2}$$

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{k_t [I]^{1/2}} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{3/2} [I]^{1/2} \cdot \frac{1}{k_t [I]^{1/2}} = \frac{k_p}{k_t^{3/2}} \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [M]^{3/2} [I]^{1/2}$$

$$\bar{X}_n = 111$$

五、名词解释：(12分)

1、诱导期与诱导分解

即引发剂在诱导期与单体反应中不与单体反应生成具有同等活性的物种

~~引发剂与单体反应在诱导期不能引发反应~~

自由基的引发剂转移，引发剂是在其诱导下分解

2、配位聚合与定向聚合

单台与双键在过渡态金属
配位，单体插入金属-碳键中增长

是形成定向聚合物的聚合过程

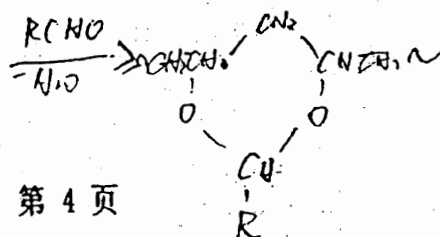
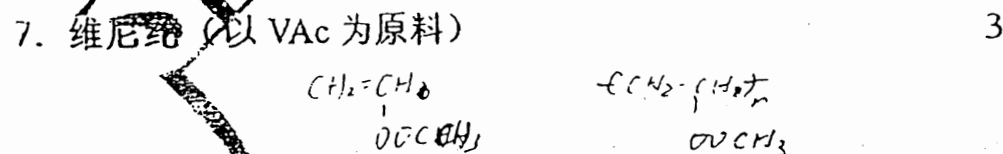
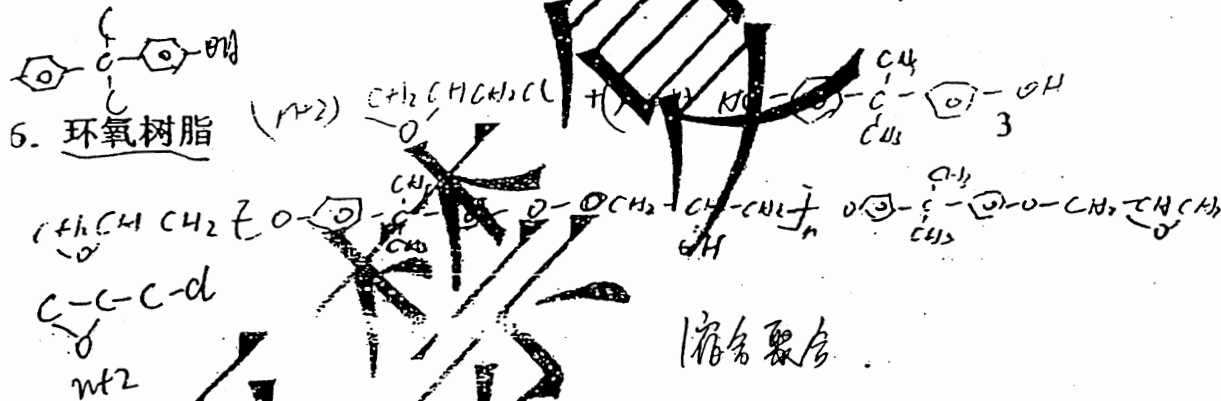
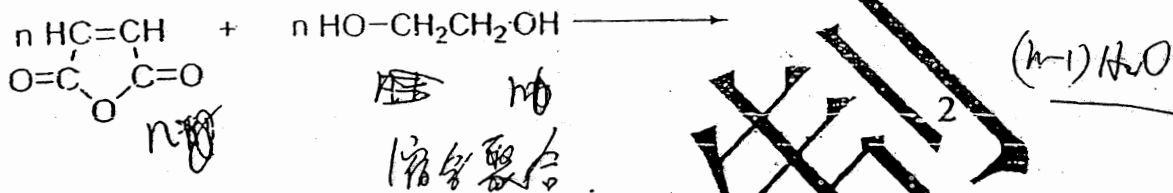
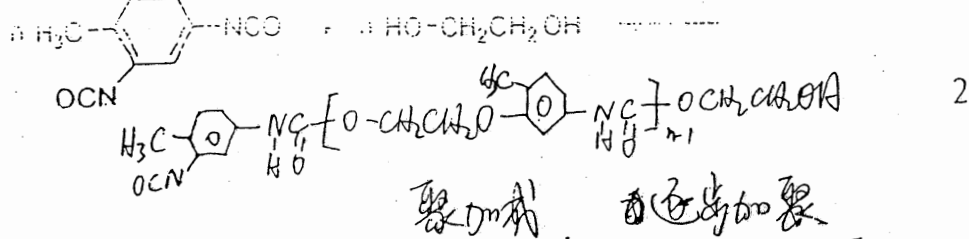
、无规共聚物与无规立构聚合物

P146

结构异构 单体沿分子链形成无规排列形式

大部分链上的大部分结构单元不是同一种立体构型

二异氰酸酯 聚脲树脂



6. 从热力学角度看, 三、四元环状单体聚合的主要推动力是 熵变。
 从动力学角度看, 杂环单体的聚合能力比环烷烃的聚合能力 大 (大或小)。

7. 在热作用下, 聚乙烯、聚甲醛、聚氯乙烯会发生热降解, 其热降解行为分别为 无规裂解、链式、链式。

二、选择你认为合理的答案填空 (16分)

1. 某一聚合体系的基本组成为: (1) PVA、(2) 醋酸乙烯、(3) 亚硫酸钠、(4) 去离子水、(5) 十二烷基硫酸、(6) 过硫酸钾、(7) 十二烷基苯磺酸钠, 作用相同的组分为 (3) 与 (7)。

a. (3) 与 (7) b. (1) 与 (2) c. (4) 与 (5) d. (6) 与 (7)

2. 异丁烯聚合时提高聚合物的聚合度最有效的方法是 b。

a. 延长反应时间 b. 降低反应温度 c. 减压 d. 提高单体浓度

3. 酸催化酚醛树脂和碱催化酚醛树脂分别属于 c 预聚物。

a. 结构和结构 b. 无规和结构 c. 结构和无规 d. 无规和无规

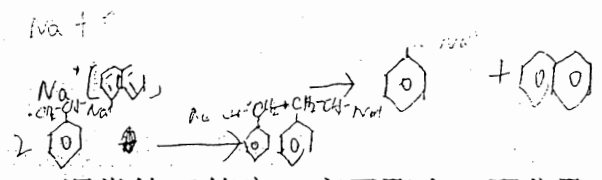
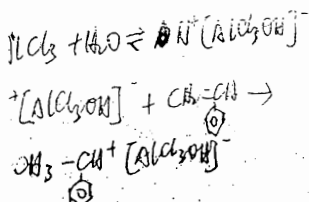
4. 合成 LDPE、HDPE、LLDPE 的反应机理分别为 d, c, d, 聚合物结构分别为 e, h, g。

a. 离子聚合 b. 自由基聚合 c. 自由基缩聚 d. 配位聚合

e. 较多支化结构 f. 接枝结构 g. 少量支化结构 h. 线形结构

5. M_1-M_2 自由基共聚, $r_1=0.65$, $r_2=0.35$, $f_1^0=0.65$, 要得到组成均匀的

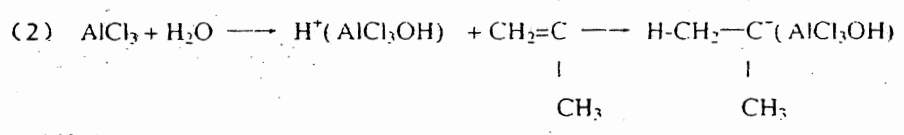
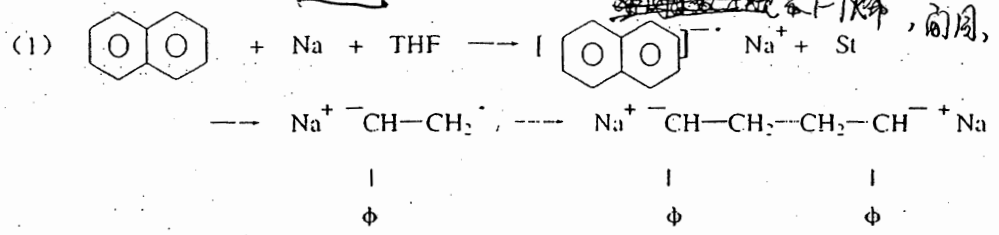
$$f_1 = \frac{1.035}{2-1} = 0.65$$



课堂练习答案 (离子聚合、配位聚合部分)

一、填空

- 1、阴离子聚合的特征为 快引发、慢增长、无终止，提高聚合物分子量可采取 增加单体量 方法，阳离子聚合的特征为 快引发、快增长、易转移、难终止，提高聚合物分子量可采取 单体量多，引发剂少，降低温度。
- 2、在离子聚合中，活性中心离子旁存在着 反离子，它们之间可以是 离子对、松散离子对、紧密离子对、共价键 四种结合形式。
- 3、蔡钠通常作为 阴离子 型聚合的引发剂，其引发反应为 $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Na} \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_6]^- \text{Na}^+$ ； $AlCl_3/H_2O$ 可作为 阳离子 型聚合的引发剂，其引发反应为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2^+$ 。典型的 Natta 催化剂为 $TiCl_4-AlR_3$ ；Z-N 催化剂的发展主要经历 2 代 Z-N、3 代 Z-N。
- 4、聚丁二烯可能存在的立构规整性聚合物有 (写名称) 顺式聚丁二烯、反式聚丁二烯，属于 几何 立体异构现象。



二、简答题

- 1、名词解释：
 配位聚合：单体通过配位到金属中心，然后插入到金属-碳键中而进行的聚合反应。
 活性聚合：没有链转移、链终止、链终止等副反应的聚合反应。
 异构化聚合：在聚合过程中，由于活性中心的碳原子发生异构化而产生的聚合反应。
- 2、一单体在环己烷中 60℃ 聚合，另加入 (苯配) 时，聚合速率无明显变化；加入 (THF) 时，反应速率加快；聚合物分子量分布为 1.1，试判断可能的聚合类型，并说明原因。
加入苯配时，聚合速率无明显变化，说明不是配位聚合；加入 THF 时，反应速率加快，说明是阳离子聚合；分子量分布为 1.1，说明是活性聚合。

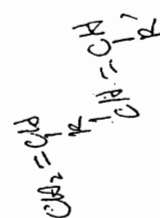
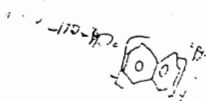
三、计算题

以 BuLi 为引发剂、环己烷为溶剂，合成分子量为 1×10^5 的窄分布聚苯乙烯。聚合液总量 2L，单体的浓度为 100g/L 聚合液，单体的转化率为 100%。

- (1) 计算需用浓度为 0.4mol/L 的 BuLi 溶液多少毫升？
- (2) 若反应前体系中含有 1.8×10^{-2} mL 水没有除去，计算此体系所得聚合物的实际分子量。

(1) $\frac{2 \times 100}{10^5} \sim BuLi$
 $2 \text{ mmol} \quad 2 \text{ mmol}$
 $\frac{2 \text{ mmol}}{0.4 \text{ mmol/mL}} = 5 \text{ mL}$

(2) $2 \times 10^{-3} - \frac{1.8 \times 10^{-2} \cdot 1}{18} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$
 $\frac{2 \times 100}{M} \sim BuLi$
 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \leftarrow 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$
 $\therefore M = 2 \times 10^5$



Handwritten notes and symbols, including "170-172" and "170-172", possibly indicating a range of values or a specific chemical structure.

170-172

170-172

《高分子化学》各章要求及重点内容

第一章 绪论

一、基本要求

- 1、掌握高分子化学的基本概念。
- 2、对重要的相关概念进行辨析。
- 3、掌握聚合物的分类与命名。
- 4、正确写出常用聚合物的名称、分子式、聚合反应式。

二、主要内容

1、基本概念

单体、高分子、大分子、聚合物、低聚物（齐聚物）；
结构单元、重复单元、单体单元、链节；
主链、侧链、端基、侧基；
聚合度、相对分子质量、相对分子质量分布等；
加聚反应、缩聚反应、加聚物、缩聚物、连锁聚合、逐步聚合；

2、聚合物的分类、命名及典型聚合物的命名、来源、结构特征

表 1-5、1-6、1-7、1-8、内容

合成高分子、天然高分子；
碳链聚合物、杂链聚合物、元素有机聚合物、无机高分子；
聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚醚、聚脲、聚砜。

3、聚合反应的分类及聚合反应式

聚合物分子式（结构式）、结构单元-重复单元的区别与联系；
聚合反应的分类及聚合反应式写法；
加成聚合与缩合聚合、连锁聚合与逐步聚合的联系与区别。

第二章 逐步聚合要求

一、基本要求

- 1、掌握逐步聚合的基本概念；
- 2、逐步聚合反应分类（从不同的角度分类）
- 3、比较线形逐步聚合与体型逐步聚合反应；
- 4、线形逐步聚合反应聚合度的计算与控制（单体等摩尔比反应与非等摩尔比反应）；
- 5、体型逐步聚合凝胶点的控制；
- 6、正确书写重要逐步聚合聚合物的合成反应式；
- 7、比较连锁聚合与逐步聚合，讨论影响两类反应速率及产物分子量的因素。

二、主要内容

1、基本概念

平衡缩聚与不平衡缩聚、线形缩聚与体型缩聚、均缩聚、混缩聚、共缩聚；
缩合聚合、逐步加聚反应（聚加成反应）、氧化偶联聚合、加成缩合聚合、分解缩聚。
官能团与官能度、平均官能度、官能团等活性理论、反应程度与转化率、当量系数与过量分率；
热塑性树脂与热固型树脂、凝胶点、结构预聚物与无规预聚物；

2、线性逐步聚合相对分子质量控制方法及其计算

（1）等物质量反应：

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-P}$$

$$\text{封闭体系: } P = \sqrt{K} / (\sqrt{K} + 1) \quad \overline{X}_n = \sqrt{K} + 1$$

$$\text{开放体系: } \overline{X}_n = \sqrt{\frac{KC_0}{Pn_w}}$$

(2) 非等物质量反应:

aAa + bBb (过量) 体系:

$$\text{当量系数: } r = \frac{N_A}{N_B} \quad \text{过量分率: } q = \frac{N_B - N_A}{N_A} \quad \text{关系: } r = 1/(1+q)$$

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rP} \quad \overline{X}_n = \frac{q+2}{q+2(1-P)}$$

aAa + bBb + Cb 体系:

$$r = \frac{N_A}{N_B + 2N_{B'}} \quad q = \frac{2N_{B'}}{N_A}$$

聚合度计算公式同前

3、体型逐步聚合凝胶点的控制

官能团等当量:

$$\text{平均官能度: } \overline{f} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad \text{凝}$$

$$\text{胶点: } P_c = \frac{2}{\overline{f}}$$

官能团非等当量:

$$\overline{f} = \frac{2 \times \text{未过量官能团数}}{\text{所有分子数}} \quad \text{凝胶点: } P_c = \frac{2}{\overline{f}}$$

三、分析应用

(1) 官能团等活性理论的分析、运用 (与自由基聚合、共聚合中等活性理论比较)。

(2) 线型逐步聚合相对分子质量控制。

(4) 体型逐步聚合凝胶点控制及交联 (固化) 方法。

(3) 逐步聚合与连锁聚合的比较 (P51), 线形缩聚与体形缩聚的比较。

(4) 典型产物的合成: 表 1-6、1-7。

合成与交联: 酚醛树脂、氨基塑料、醇酸树脂、环氧树脂、不饱和聚酯、聚氨酯、聚硅氧烷。

第三章 自由基聚合

一、基本要求

- 1、掌握自由基聚合的基本概念。
- 2、运用热力学、动力学方法对单体的聚合能力、对聚合类型的选择进行分析、判断。
- 3、自由基聚合的基元反应及反应特征。
- 4、自由基聚合引发剂的种类、分子式、分解反应式和引发剂的选择。
- 5、用动力学法推导聚合反应初期聚合速率: 假设、结果及运用。
- 6、自动加速效应产生原因及运用。
- 7、相对分子质量: 公式、影响和调节相对分子质量的因素。
- 8、链转移反应的种类、作用与影响。

二、主要内容

1、基本概念

自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合、活性中心、链引发、链增长、链转移、链终止;

热引发、光引发、辐射引发、偶合终止、歧化终止;

引发剂的分解速率、半衰期、分解活化能、残留分率、引发效率、诱导分解、笼蔽效应;

诱导期、自动加速效应、凝胶效应、沉淀效应、动力学链长、自由基寿命;

链转移常数、阻聚、阻聚剂、阻聚常数、缓聚、缓聚剂、相对分子质量调节剂。

2、聚合初期反应动力学

$$\text{① 微分式: } R_p = k_p (fk_d/k_t)^{0.5} [M][I]^{0.5}$$

三个假设：等活性理论、聚合度很大、自由基稳态；

使用条件：低转化率、无链转移、双基终止、引发剂引发且 R_d 为控速一步；

关于指数的讨论 (P78): $R_p = K[M]^m[I]^n$ 其中 $m = 1 \sim 2$, $n = 0 \sim 1$;

引发剂引发单体有影响时: $m = 1 \sim 1.5$; 含有单基终止时: $n = 0.5 \sim 1$;

② 积分式:
$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [I]^{\frac{1}{2}} t$$

③ 活化能:
$$E_{Rp} = E_p + E_d/2 - E_t/2 > 0$$

3、聚合反应速率的控制

诱导期 (杂质作用)、聚合初期 (恒速)、聚合中期 (加速)、聚合后期 (减速)、匀速聚合。

4、聚合度的控制

① 无链转移:
$$\frac{1}{X_n} = \left(\frac{C}{2} + D \right) \times \frac{2k_t R_p}{k_p^2 [M]^2} = \left(\frac{C}{2} + D \right) \times \frac{1}{\nu}$$

② 有链转移:

③ 活化能:
$$E_{Xn} = E_p - E_d/2 - E_t/2 < 0$$

三、分析应用

- (1) 单体的聚合能力及对聚合类型的选择。
- (2) 自由基聚合典型引发剂的种类、分解反应式及选择 (结合聚合反应速率控制和聚合方法选择)。
- (3) 典型自由基聚合的引发反应、链增长反应、链转移反应及链终止反应 (PS、PMMA、PVAc、PVC)。
- (4) 聚合反应初期聚合速率的推导、应用。
- (5) 自动加速效应产生原因、影响因素及控制调节。
- (6) 影响相对分子质量的因素及控制调节手段。
- (7) 自由基聚合反应的特征 (P98)。
- (8) 用自由基聚合合成的典型聚合物。

第四章 离子聚合

一、基本要求

- 1、离子聚合的基本概念。
- 2、阴、阳离子聚合常见单体、引发剂的种类及匹配。
- 3、活性中心状态、离子对平衡及影响因素。
- 4、阴、阳离子聚合基元反应式。
- 5、活性阴离子聚合的原理及应用。
- 6、用离子聚合法制备的典型聚合物。
- 7、阴阳离子聚合特点, 与自由基聚合的比较。

二、主要内容

1、基本概念

离子聚合、阳离子聚合、阴离子聚合、异构化聚合、活性聚合;
活性中心、离子对、离子对平衡。

2、阳离子聚合

Lewis 酸引发剂、质子酸引发剂的主要类型及特点;
主要单体类型、典型的引发、增长、转移反应;
异构化聚合的主要原因及主要类型;
典型工业品种: 聚异丁烯、丁基橡胶。

3、阴离子聚合

四种类型引发剂的主要品种、反应、特点;
主要单体、单体与引发剂的匹配 (P126);
典型阴离子聚合的引发、增长、终止反应;
活性阴离子聚合的特点 (P134)、计量聚合 (P134) 及应用 (P135);

典型工业品种：SBS、双端丁羟胶。

三、分析应用

- (1) 离子聚合活性中心状态及对聚合反应速率、聚合物结构的影响，影响离子对平衡移动的因素。
- (2) 引发剂与单体的匹配。
- (3) 离子型聚合与自由基聚合的比较 (P135，尤其是对第 5 条的解析)。

第五章 配位聚合

一、基本要求

- 1、聚合物的立体异构概念、命名及立构规整度
- 2、配位聚合与定向聚合的基本概念、对重要的相关概念进行辨析。
- 3、Ziegler-Natta 催化剂的主要种类及主要组成。
- 4、掌握配位聚合机理简要内容。

二、主要内容

1、基本概念

立体异构、立构规整度、配位聚合、定向聚合、Ziegler-Natta 催化剂。

2、聚合物的立体异构

3、Ziegler-Natta 催化剂

典型的 Ziegler 催化剂、Natta 催化剂组成、相态及用途；

两组分 Ziegler-Natta 催化剂的主要组成；

三组分 Ziegler-Natta 催化剂的主要特点，第三组分的主要类型和作用；

载体型 Ziegler-Natta 催化剂的主要特点，典型的载体；

茂金属催化剂的主要组成与特点；

后过渡金属催化剂。

三、分析应用

- (1) 聚合物的立体异构现象及命名。
- (2) 配位聚合与定向聚合。
- (3) Ziegler-Natta 催化剂的主要种类、主要组成及特点。
- (4) 用配位聚合合成的典型聚合物。

第六章 开环聚合

单体开环聚合能力 (从动力学和热力学分析)。

第七章 共聚合

一、基本要求

- 1、共聚合基本概念，共聚反应类型、命名及特点，共聚物类型与命名
- 2、共聚组成微分方程 (基本假设、用摩尔浓度、摩尔分率表示的组成公式)
- 3、典型共聚的名称，共聚组成曲线，特点。
- 4、影响共聚组成的因素，共聚组成控制方法。
- 5、单体与自由基相对活性判断标准，影响因素与规律，Q-e 方程的应用。
- 6、离子型共聚的特点，与自由基共聚的比较。

二、主要内容

1、基本概念

均聚合、共聚合、自由基共聚、离子共聚；

无规共聚 (物)、交替共聚 (物)、嵌段共聚 (物)、接枝共聚 (物)；

共聚组成、共聚组成方程、共聚组成曲线、理想 (恒比) 共聚、(有恒比点的) 非理想共聚；

竞聚率、前末端效应、解聚效应、络合效应、共轭效应、极性效应、Q-e 方程。

2、共聚组成微分方程

$$\textcircled{1} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \times \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

- 五个假设：无解聚效应、无前末端效应、等活性、聚合度很大、稳态；
- 瞬时性

$$\textcircled{2} F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

$$\textcircled{3} \text{恒比点: } d[M_1]/d[M_2] = [M_1]/[M_2] \text{ 或 } F_1 = f_1 \Rightarrow \boxed{\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1-r_2}{1-r_1}} \text{ 或 } \boxed{F_1 = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}}$$

3、典型的共聚类型

名称、竞聚率、共聚组成微分方程、共聚组成图、主要特点……

4、共聚物组成与转化率

随转化率提高，体系中单体瞬时组成、共聚物瞬时组成、共聚物平均组成的变化趋势；
合成组成均匀共聚物的控制方法。

5、单体参与共聚的能力

单体与自由基相对活性判断标准，影响因素与规律；
竞聚率的意义、应用及影响因素；
Q-e 方程的作用。

6、离子共聚

离子共聚的单体对特点；
影响离子共聚的主要因素（结合离子聚合特点）。

三、综合应用

- (1) 利用竞聚率、共聚组成方程对典型的共聚类型进行分析。
- (2) 共聚物制备组成均匀共聚物的主要方法及应用。
- (3) 单体参与共聚能力、活性大小的判断、分析（结合自由基聚合一章中单体聚合能力的分析）。
- (4) 自由基共聚与离子共聚的比较（P216）。
- (5) 典型的共聚物合成方法（聚合机理、方法等）。

如：SBR、EPR、EPT、IIR、NBR、SBS、SIS、ABS、HIPS、LLDPE、苯乙烯-顺丁烯二酸酐交替共聚物等等。

第八章 聚合方法

- 1、链锁聚合四种主要聚合方法（基本组成、优缺点）。
- 2、逐步聚合四种主要聚合方法（基本组成、优缺点）。
- 3、聚合方法的选择及主要工业品种的制备（P242）。

第九章 聚合物的化学反应

- 1、基本概念：几率效应、邻位基团效应、相似转变、聚合度变大的反应、聚合度变小的反应、降解、解聚、无规断链、老化、功能高分子。
- 2、聚合物的化学反应特征及影响因素
- 3、重要的聚合物的相似转变反应：纤维素的反应、聚醋酸乙烯的反应、苯乙烯类离子交换树脂
- 4、重要的聚合度变大的反应：硫磺的交联、过氧化物交联、SBS、HIPS, ABS
- 5、重要的降解反应：PMMA, PE, PP, PVC

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。

$$G_1 = \frac{MKT}{v_1} = \frac{PKT}{v_1} \left(1 - \frac{z}{v_1} \right)$$

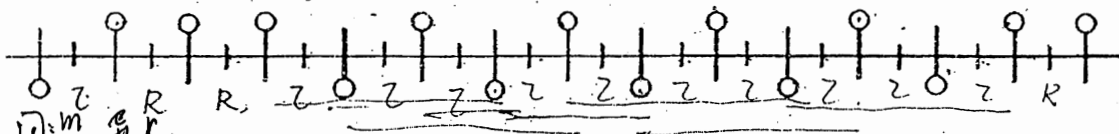
$$G = \frac{MKT}{V} = \frac{PKT}{MC} \left(1 - \frac{2(MC)}{M}\right)$$

$$\frac{\mu}{V} = \frac{2N}{\phi V}$$
$$Z \cdot Z = \sqrt{K M^2}$$
$$\Delta H_m = T k \chi \phi_1 \phi_2$$
$$\Delta H_{\text{rxn}} = T \Delta S_{\text{rxn}}$$
 $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{x}$

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。

$$\left(\frac{1}{2} - X\right)$$

2-1 求下列分子链的 RRR%。



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

$$\frac{1}{30}, \frac{5}{30} \quad \frac{13}{30} \quad \frac{w_j}{30} = \frac{\frac{1}{2}w_j}{30} + \frac{\frac{31}{2}w_i}{30}$$

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 ($C_\infty = 6.8$) 的 Kuhn 长度, 并求每 Kuhn 单元中所含单体数。

解: $b = \frac{r_0^2}{r_{\max}} = \frac{C_\infty n l^2}{n l \sin \frac{\theta}{2}} = \frac{C_\infty l}{\sin \frac{\theta}{2}} = \frac{6.8 \times 0.154}{0.817} = 1.28 \text{ nm}$ $n = 2 \times \frac{1 \times 10^5}{42} \times 2$

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

$r_{\max} = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} = n l \sin \frac{\theta}{2}$

$b^2 = \frac{C_\infty n l^2}{n l \sin^2 \frac{\theta}{2}} = \frac{C_\infty l^2}{\sin^2 \frac{\theta}{2}}$

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

解: $\langle r^2 \rangle = \alpha^2 C_\infty n l^2 = 4 \times 6.6 \times \frac{1 \times 10^5}{48 + 8} \times 2 \times (1.54 \times 10^{-8} \text{ cm})^2 = 6.59 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$

$\langle s^2 \rangle^{1/2} = (\langle r^2 \rangle / 6)^{1/2} = 3.31 \times 10^{-6} \text{ cm}$

$V_c = \frac{4}{3} \pi \times (3.31 \times 10^{-6} \text{ cm})^3 = 1.52 \times 10^{-16} \text{ cm}^3$

$M = \frac{1 \times 10^5}{6.023 \times 10^{23}} = 1.66 \times 10^{-19} \text{ g}$

$c_2 = \frac{1.66 \times 10^{-19}}{1.52 \times 10^{-16}} = 1.09 \times 10^{-3}$

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: $\frac{d\sigma}{d\epsilon} = \frac{d\sigma}{d\lambda} = \left(\frac{NkT}{V} \right) \left(1 + \frac{2}{\lambda^3} \right)$ $\sigma = \frac{PRT}{Mc} = 0.3 \text{ MPa}$ $\delta = \epsilon (\lambda - \lambda^{-2})$

2-6 聚苯乙烯的四氢呋喃溶液 25°C 下 $K = 11 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$, $\alpha = 0.725$; 聚氯乙烯的四氢呋喃溶液 25°C 下 $K = 16.3 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$, $\alpha = 0.78$ 。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: $\lg M_2 = \frac{1+\alpha_1}{1+\alpha_2} \lg M_1 + \frac{1}{1+\alpha_2} \lg \frac{k_1}{k_2}$

2-7 聚氯乙烯的溶度参数为 $19.6 \text{MPa}^{1/2}$, 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 $19.6^2 = 384.16 \text{MPa} = 384.16 \text{J/cm}^3$

设聚氯乙烯的聚合度上限为 x , 则分子量为 $62.5x \text{ (g/mol)}$

所以分子链体积为 $62.5x/1.4 = 44.6x \text{cm}^3/\text{mol}$

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

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），~~敏感~~；聚碳酸酯（刚性链），~~敏感~~。

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。

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。

Avrami 指数 n 表征聚合物结晶过程结晶成核数， $n = \text{成核维数} + \text{时间维数}$ ，

n 值越大，表示~~异相~~成核为主。

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。

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。

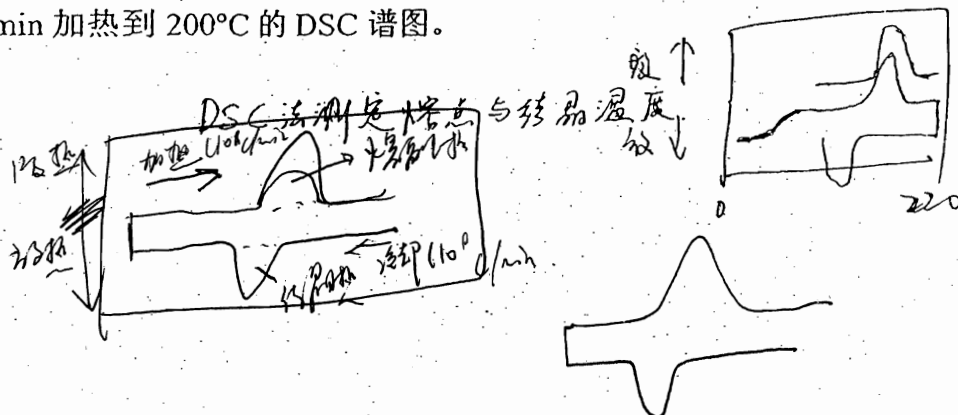
球晶：点成核；浓溶液中析出或熔体冷却结晶

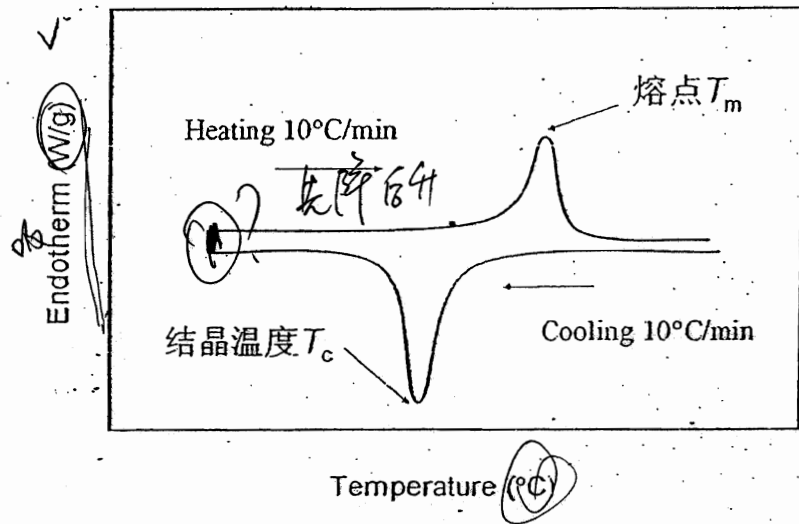
串晶：行成核；取向状态下结晶

横晶：面成核；熔体在应力作用下结晶

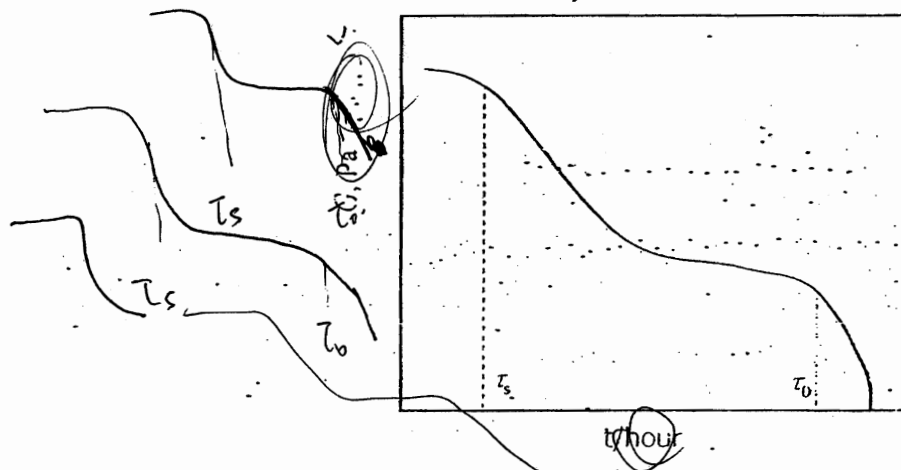
二、作图题(示意图即可)：

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

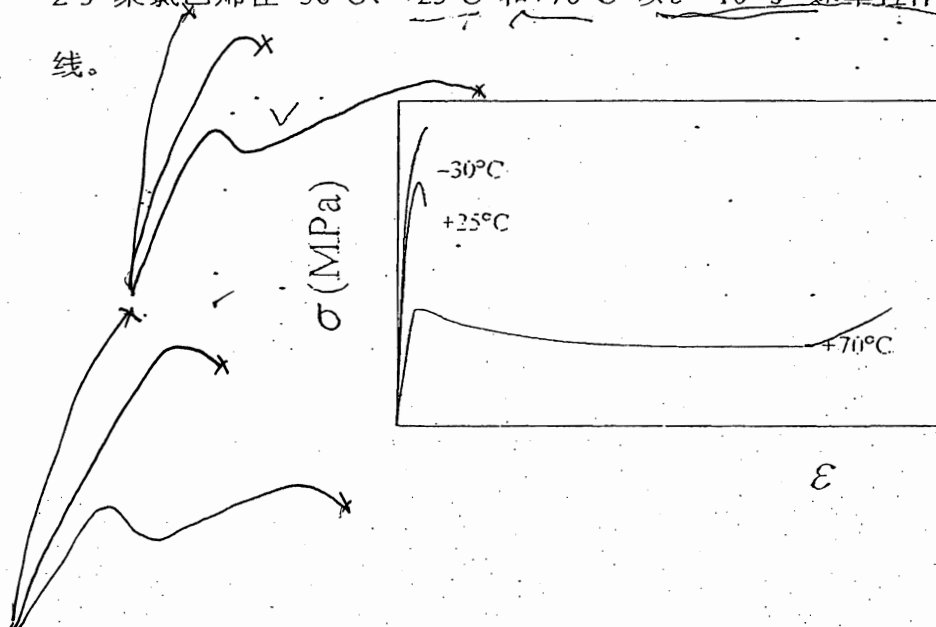




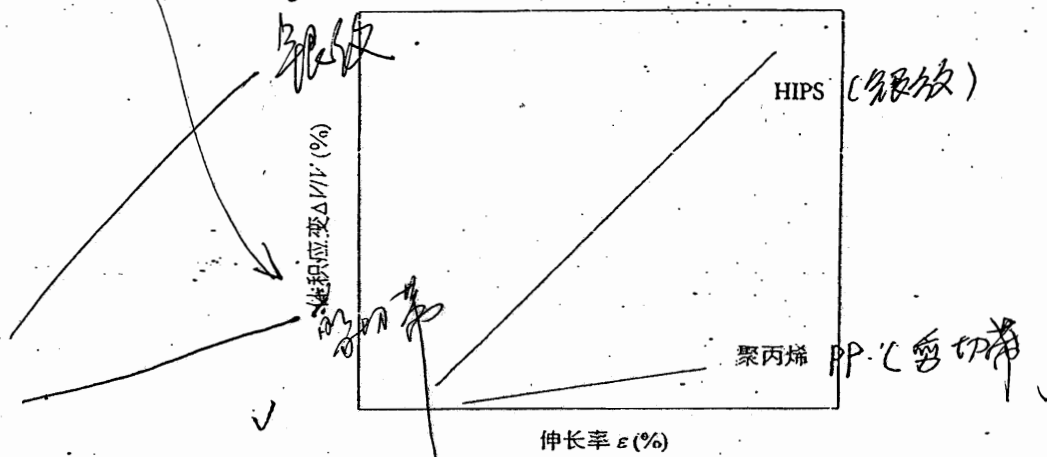
2-2 分子量为 20 万的线形聚异丁烯在 25°C 下的模量-时间曲线。



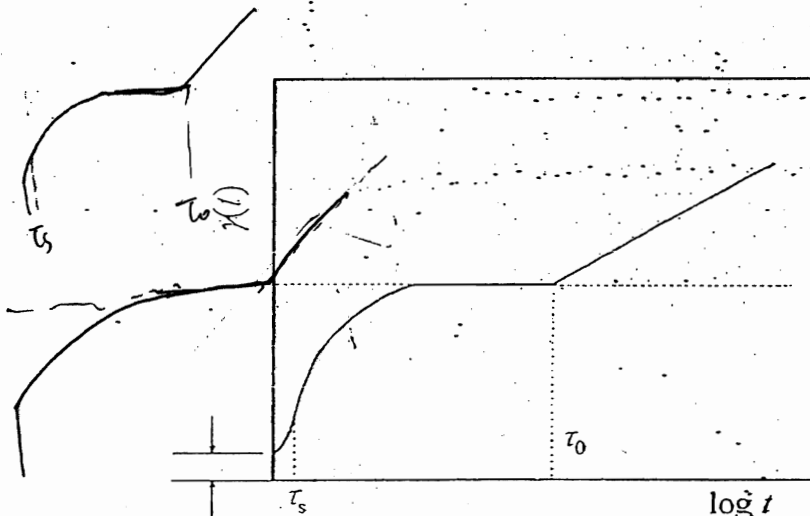
2-3 聚氯乙烯在 -30°C 、 $+25^\circ\text{C}$ 和 $+70^\circ\text{C}$ 以 $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 速率拉伸时的应力-应变曲线。



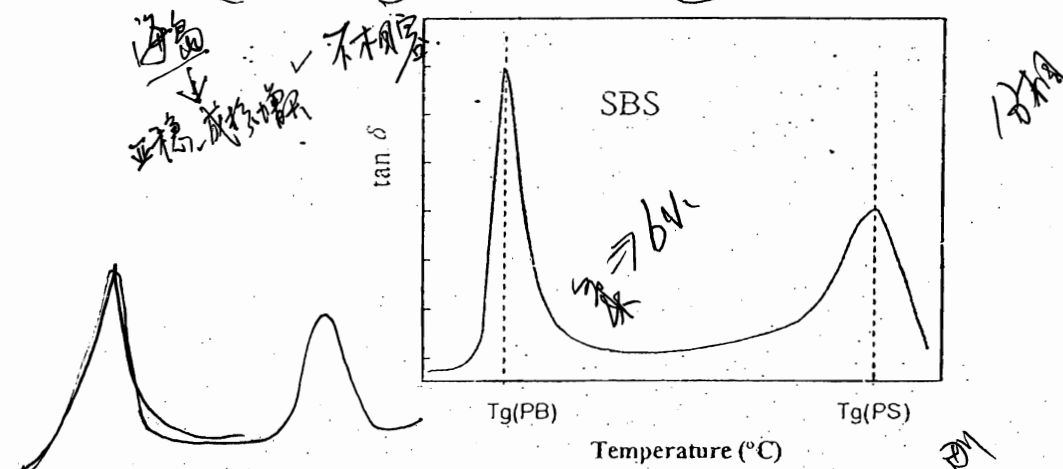
2-4 聚丙烯与高抗冲聚苯乙烯在 20°C 拉伸时的体积应变 $\Delta V/V$ 对应变 ϵ 作图的曲线。



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。

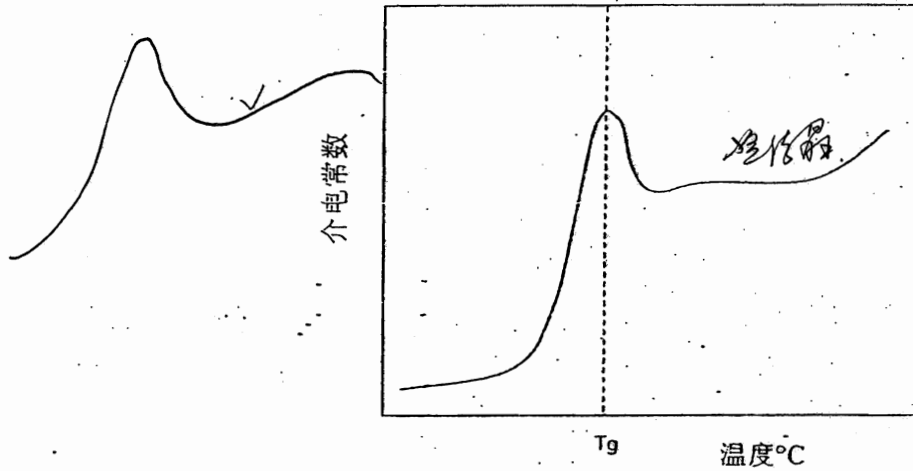


2-6 对 SBS 样品进行动态力学测试，画出 $\tan \delta$ 对温度的实验曲线。

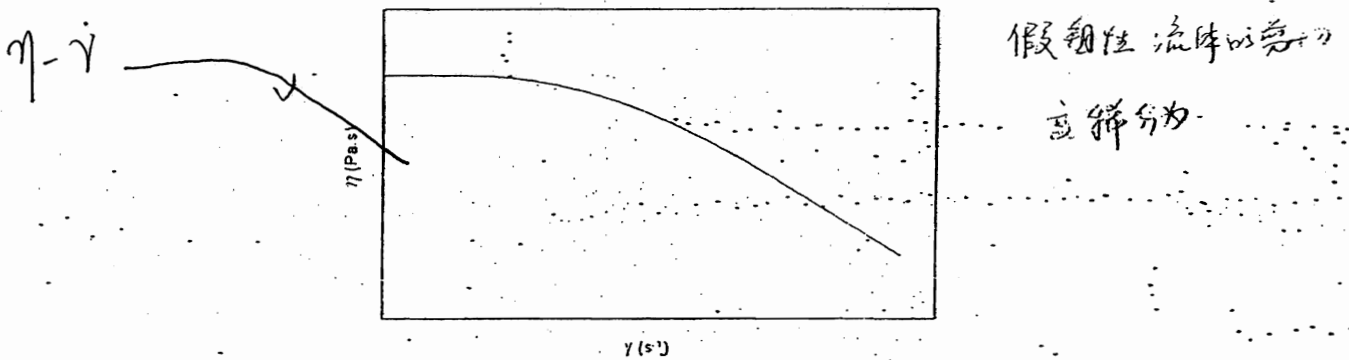


PET 冷结晶

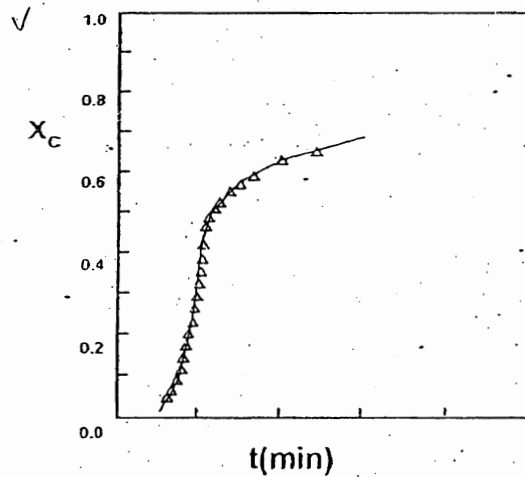
2-7 淬冷聚对苯二甲酸乙二醇酯进行介电测试，画出介电常数对温度的曲线。



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。

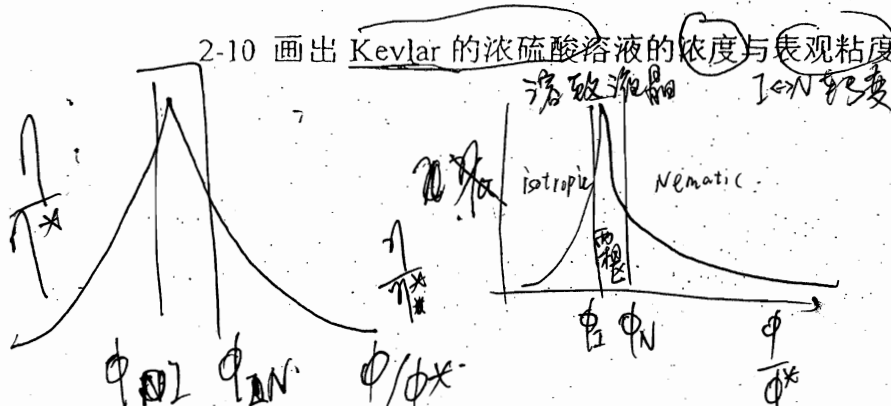


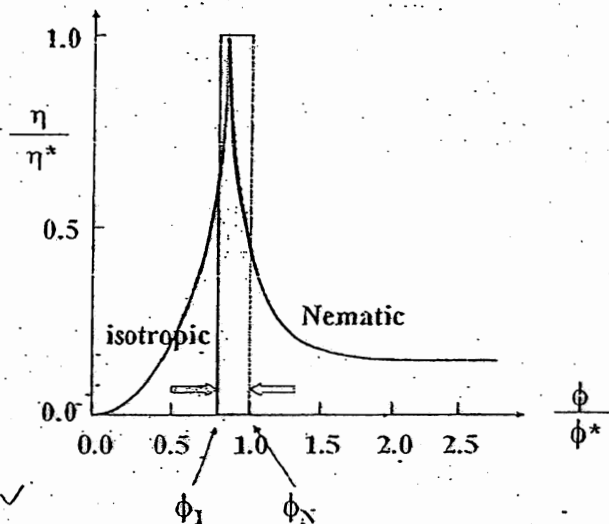
2-9 等温测定聚对苯二甲酸丙二醇酯的结晶速率，画出结晶程度对时间的曲线。



慢 快 慢
成核 生长 二次结晶

2-10 画出 Kevlar 的浓硫酸溶液的浓度与表观粘度的关系曲线。





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 $1.42 \times 2.96 \times 0.51 \text{ cm}^3$; 重量 1.94 g , 计算其体积结晶度。

解: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.94}{1.42 \times 2.96 \times 0.51} = 0.905 \text{ g/cm}^3$

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

- √ 3-2 某聚合物试样, 25°C 时应力松弛到模量为 10^5 N/m^2 需要 5 hr . 试计算 -20°C 时松弛到同一模量需要多少时间? (已知该聚合物的 $T_g = -70^\circ\text{C}$)

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

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

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

- √ 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

解: $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.3 \times (\cos 0^\circ)^2 + 0.3 \times (\cos 90^\circ)^2 + 0.4 \times (\cos 30^\circ)^2$

$$= 0.3 + 0.3 = 0.6$$

$$f = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) = \frac{1}{2} (3 \times 0.6 - 1) = 0.4$$

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

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

$$\gamma_{\infty} = \frac{\sigma_0}{G} = \frac{2 \times 10^6}{10^{10}} = 2 \times 10^{-4}$$

3-4 Kelvin 模型的弹簧模量为 10^8Pa , 粘壶粘度为 $10^{10} \text{Pa}\cdot\text{s}$. $t=0$ 时刻施加应力

2MPa , $t=25s$ 去除该应力, 计算 $t=50s$ 时的应变.

解: $\tau = 100s$.

$$\tau = \eta/G = 100s$$

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

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

$$\gamma_{200} =$$

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 $\frac{\eta_0}{\eta_0'} = \left(\frac{M}{M'}\right)^{3.4} = \frac{1}{2}$

零切粘度与分子量关系: $\eta_0 = KM^{3.4}$

$$M = 0.816M'$$

$$\tau = \frac{1.010}{10.8} = 1.00$$

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

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

$$\eta = kM^{3.4}$$

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

$$\frac{\eta_0'}{\eta_0} = \left(\frac{M'}{M}\right)^{3.4} = \frac{1}{2}, \quad \eta_0 = 0.816$$

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

