

第三版

第三章

高分子的溶解过程与小分子相比 有什么不同？

高分子与溶剂分子的尺寸相差悬殊， 两者运动分子运动速度差别很大， 现是溶剂分子渗入高聚物内部，是高聚体膨胀，称为“溶胀”，然后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。对于交联的高分子只停留在溶胀阶段，不会溶解。

第二维里系数 A_2 的物理意义？

第二维里系数的物理意义是高分子链段和链段间的内排斥与高分子链段和溶剂分子间能量上相互作用、 两者相互竞争的一个量度。 它与溶剂化作用和高分子在溶液里的形态有密切关系。良溶剂中，高分子链由于溶剂化作业而扩张，高分子线团伸展， A_2 是正值；温度下降或在非良溶剂，高分子线团收缩， A_2 是负值；当链段与链段、溶剂与高分子链段相互作用想等时，高分子溶液符合理想溶液的性质， A_2 为零，相当于高分子链处于无扰状态。

高分子的理想链和真实链有哪些区别？

理想链是一种理论模型，认为化学键不占体积， 自由旋转， 没有键角和位垒的限制， 而真实链有键角限制和位垒的限制。

理想链没有考虑远程相互作用和近程相互作用， 而真实链要考虑链节与链节之间的体积排除和链与周围环境的相互作用以及链与链之间的相互作用等。

高分子的稀溶液、亚浓溶液、浓溶液有哪些本质的区别？

三种溶液最本质的区别体现在溶液中和高分子无规线团之间的相互作用和无规线团的形态结构不同：

稀溶液：高分子线团是相互分离的，溶液中高分子链段的分布也是不均一的；线团之间的相互作用可以忽略。

浓溶液：大分子链之间发生相互穿插和缠结，溶液中链段的空间密度分布趋于均一。

亚浓溶液：亚浓溶液介于稀溶液和浓溶液之间，高分子线团开始相互穿插交叠，整个溶液中链段的分布趋于均一；高分子线团与临近线团开始相互作用。

第四章

一般共混物的相分离与嵌段共聚物的微相分离在本质上有何差别？

由于嵌段共聚物的嵌段间不相容而发生相分离， 平均相结构微区的大小只有几十到几百纳米，即微相分离，两相之间的作用力是化学键。 两种聚合物共混时，由于混合熵很小， 混合焓决定于聚合物之间的相互作用， 通常较小， 所以两种聚合物混合自由能通常大于零， 是分相的。而一般共混物两相界面之间的作用力是分子间作用力或氢键， 其分相可能是宏观可见的， 添加增容剂后， 并经强烈的机械混合，增容剂提高了两相界面之间的相互作用，可形成稳定的微相分离结构

第五章 聚合物的非晶态

3.何谓“松弛”？请举例说明松弛现象。用什么物理量表示松弛过程的快慢？

答：“松弛”过程是指一个从非平衡态到平衡态进行的过程，它首先是很快地进行，然后逐步放慢甚至于时间达到无穷长。

例如，一直杆的长度比两刚壁之间的固定距离 L 稍长；将直杆强制地装入两刚壁之间，在开始时，直杆与刚壁的接触面之间有相互作用的压力 P ，在直杆内任一截面上也有内压力 P ；以后，随着时间的增长，这些压力的数值渐渐减小，而且温度越高时减小得越快。岩石和其他材料一样也会发生松弛现象。实际上，所有固体材料都会发生松弛现象，差别只在于有的松弛极慢，有的松弛较快。松弛时间是用来描述松弛过程快慢的。

10. 请举两个生活中遇到的取向态聚合物。

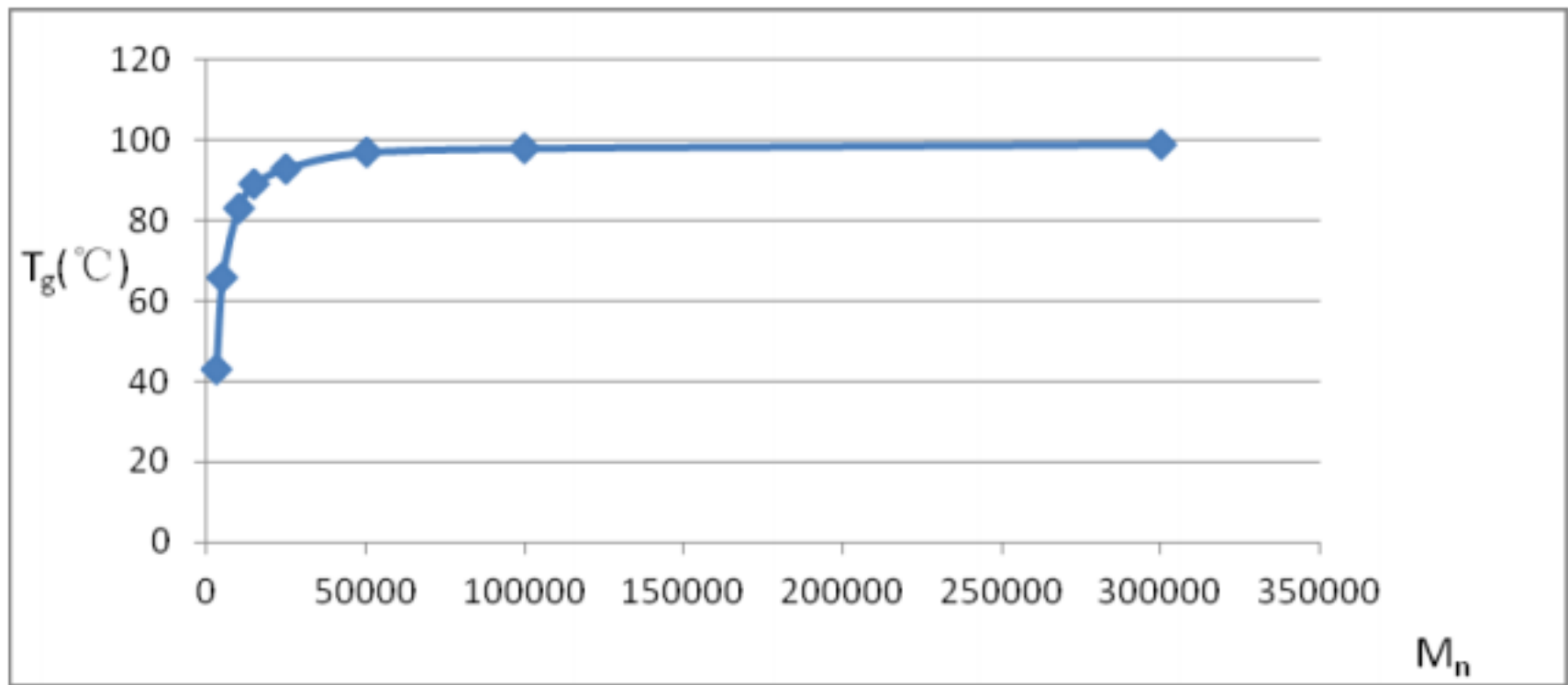
答：合成纤维、取向薄膜。

4. 用膨胀计法测得分子量从 3.0×10^3 到 3.0×10^5 之间的八个级分聚苯乙烯式样的玻璃化温度 T_g 如下：

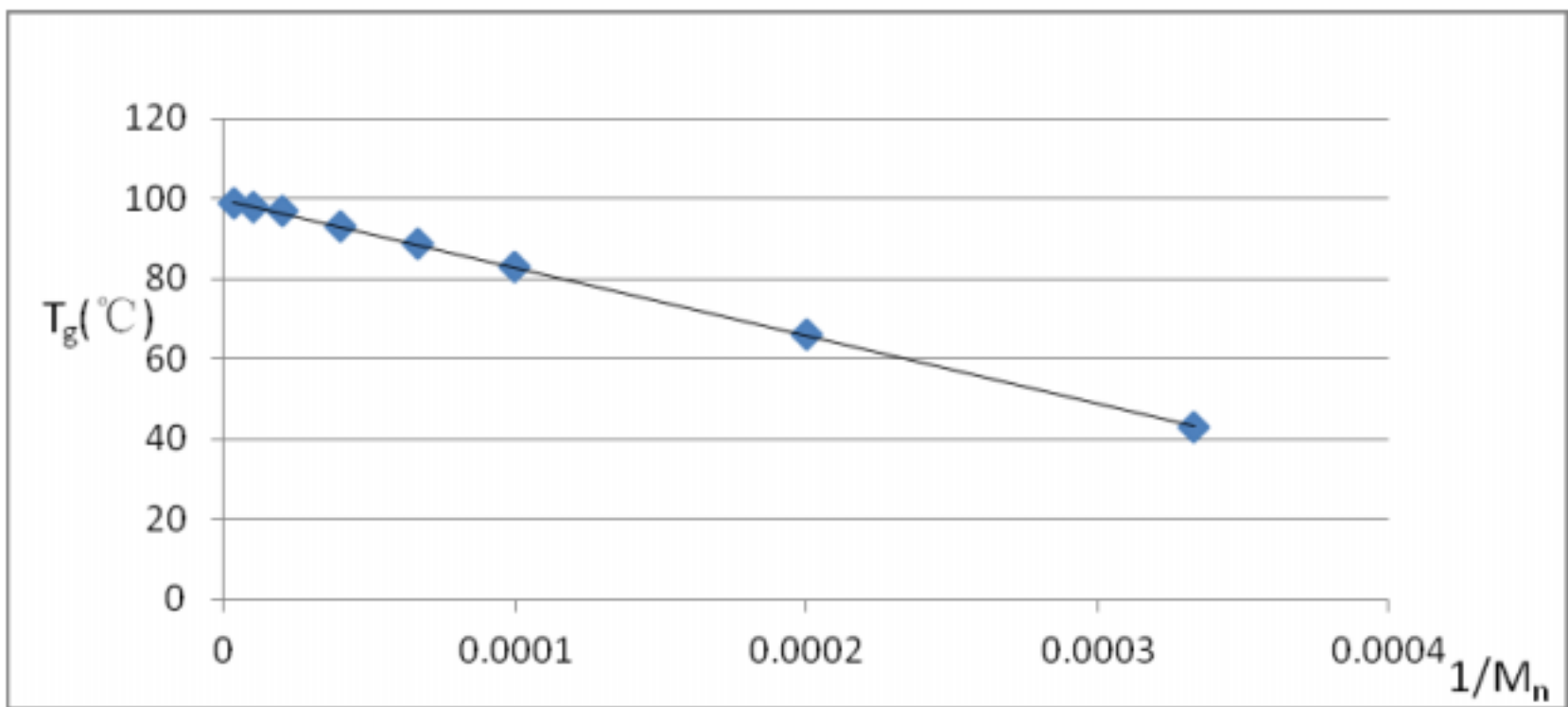
$M_n(*10^3)$	3.0	5.0	10	15	25	50	100	300
$T_g(^{\circ}C)$	43	66	83	89	93	97	98	99

试作 T_g 对 M_n 图和 T_g 对 $1/M_n$ 图，并从图上求出方程 $T_g = T_g(\infty) - K/M_n$ 中聚苯乙烯的常数 K 和分子量无穷大时的玻璃化温度 $T_g(\infty)$ 。

答： T_g — M_n 图



T_g — $1/M_n$ 图



得线性方程为 $y = 99.977 - 170450x$ ，所以 $T_g(\infty) = 99.977$ ， $K = 170450$

第六章 聚合物的结晶态

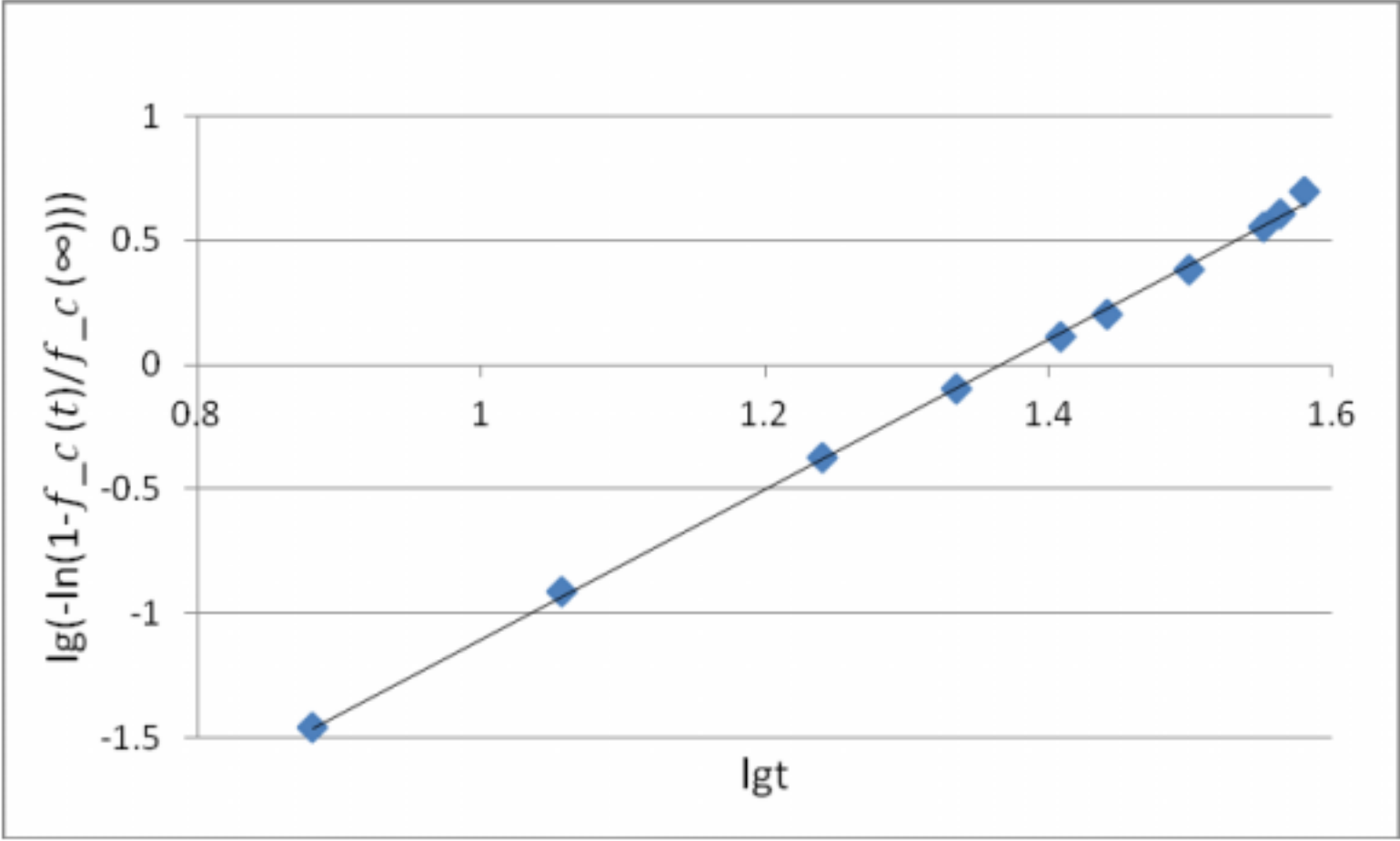
2. 用差示扫描量热法研究聚对苯二甲酸乙二酯在 232.4 的等温结晶过程，由结晶放热峰原始曲线获得如下数据：

结晶时间 t(min)	7.6	11.4	17.4	21.6	25.6	27.6	31.6	35.6	36.6	38.1
-------------	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------

3.41	11.5	34.7	54.9	72.7	80.0	91.0	97.3	98.2	99.3
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

其中 分别表示 t 时间的结晶度和平衡结晶度。试以 Avrami 作图法求出 Avrami 指数 n，结晶速率常数 K，半结晶期 $t_{1/2}$ 和结晶总速度。

答: Avrami 方程： $x = \exp(-kt^n)$ ，以 $\lg(-\ln x) = \lg(-\ln(1 - \frac{x}{x_\infty}))$ 对 $\lg t$ 作图则斜率为 n，截距为 $\lg k$ 。



得线性方程 $y = 3.0126x - 4.1127$ ，则 $n = 3$ ， $K = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} = 20.75s$ ，结晶总速率：

·

$$t_{1/2} = 0.048$$

4. 用密度梯度管测得某对苯二甲酸乙二酯试样的密度为 $1.40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 试计算其重量结晶度 f_c^w 和体积结晶度 f_c^v 。

答：聚对苯二甲酸乙二酯 $\rho_c = 1.46 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$, $\rho_a = 1.33 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$, 则得：

$$f_c^w = \frac{1.40 - 1.33}{1.46 - 1.33} = 0.562$$

$$f_c^v = \frac{1.40 - 1.33}{1.46 - 1.33} = 0.539$$

8. 有两种乙烯和丙烯的共聚物，其组成相同，但其中一种室温时是皮革状的，一直到室温降至 -70 摄氏度时才变硬，另一种室温时却是硬而韧又不透明的材料。试推测并解释它们内在结构上的差别。

答：两种乙烯、丙烯共聚物的共聚方式不同。前一种是无规共聚，分子链上乙烯单元和丙烯单元无规分布的话，破坏了分子链的规整性，不能结晶。而其玻璃化转变温度很低，所以常温下处于高弹态，为橡胶状。所以室温时是皮革状的，一直到室温降至 -70 摄氏度时才变硬。后一种是乙烯和丙烯是嵌段共聚，则聚乙烯部分和聚丙烯部分可单独结晶，宏观上材料就是由无数细小晶区组成的不透明材料。所以，室温时是硬而韧不透明的材料。

第七章

1 试比较非晶体态聚合物的强迫高弹性、结晶聚合物的冷拉、硬弹性聚合物的拉伸行为和嵌段共聚物的应变诱发塑料—橡胶转变，从结构观点加以分析，并指出其异同点。

答：：玻璃态聚合物在大外力的作用下发生的大形变其本质与橡胶的高弹形变一样，但表现形式却有差别，此称为非晶体态聚合物的强迫高弹性。强迫高弹性主要是由聚合物的结构决定的。强迫高弹性的必要条件是聚合物要具有可运动的链段，通过链段的运动使链的构象改变。所以分子链不能太柔软，否则在玻璃态是由于分子堆砌的很紧密而很难运动；同时分子链的刚性也不能太大，刚性太大分子链不能运动。

：结晶聚合物的冷拉：第一阶段，应力随应变线性的增加试样被均匀的拉长，到达一点后，截面突然变得不均匀，出现细颈。第二阶段，细颈与非细颈部分的

截面积分别维持不变，而细颈部分不断扩展，非细颈部分逐渐缩短，直至整个试样完全变细为止。第三阶段，成颈后的试样重新被均匀的拉伸，应力又随应变的增加而增加直到断裂点。在外力的作用下，分子在拉伸方向上开始取向，结晶聚合为中的微晶也进行重排，甚至在某些晶体可能破裂成较小的单位，然后再去向的情况下再结晶。

：硬弹性聚合物的拉伸行为：易结晶的聚合物熔体，在较高的拉伸应力场中结晶时，可以得到具有很高弹性的纤维或薄膜材料，而其弹性模量比一般橡胶却要高的多。E. S. Clark 提出一种片晶的弹性弯曲机理。由于在片晶之间存在由系带分子构成的连接点，是使硬弹材料在收到张力时，内部晶片将发生弯曲和剪切弹性变形，晶片间被拉开，形成网格状的结构，因而可以发生较大的形变，而且变形越大，应力越高，外力消失后，靠晶片的弹性回复，网格重新闭合，形变可大部分回复。

：嵌段共聚物的应变诱发塑料——橡胶转变：材料在室温下像塑料，在外力的作用下，能够发生很大的形变，移去外力后也能很快的回复。如果接着进行第二次拉伸，则会像橡胶的拉伸过程材料呈现高弹性。经拉伸变为橡胶的试样，在室温下放置较长的时间又能回复拉伸前的塑料性质。了解形态变化

异同点：玻璃态聚合物的冷拉温度范围是 T_b 到 T_g ，而结晶聚合物是 T_g 到 T_m 。玻璃态聚合物的冷拉只发生分子链的取向，不发生相变，而结晶聚合物的拉伸结晶的破坏、取向和在结晶的过程。结晶聚合物在第二阶段应力基本不变。硬弹性材料拉伸时不出现成颈现象，与结晶聚合物不同。应变诱发塑料——橡胶移去外力，便可迅速回复，不需加热至 T_g 或者 T_m 。

2 你见过塑料的银纹吗？银纹与裂缝有哪些区别？

答：见过。微裂纹是由沿外力方向高度取向的聚合物微纤及其周围的空洞组成的，因而微裂纹体的质量不为零，只是其密度下降，微裂纹体的折光指数比聚合物本体低。而裂缝处密度为零。微裂纹具有可逆性。

4 聚合物的脆性断裂和韧性断裂有什么区别？在什么条件下可以互相转化？

答：脆性断裂发生在材料屈服之前，形变量小，断伸率小于 5%，断裂面与拉伸方向相垂直，断裂面也很光洁，截面积几乎没有什么改变，在拉伸力的作用下，微裂纹会迅速发展，导致脆性断裂。韧性材料发生在屈服之后，形变量大，断伸率一般大于 10%，断口不规则，表面粗糙，截面积缩小，是由于屈服剪切带的发展导致的。

脆性断裂和韧性断裂并没有严格的界限。聚合物材料的韧性随温度的升高而增大，随应变速率的提高而减小，当降低温度，提高应变速率时，材料从韧性断裂变为脆性断裂。

第八章

4. 一理想橡胶试样被从原长 6.00cm 拉伸到 15.00cm，发现其应力增加 1.50×10^5 Pa，同时温度升高了 5（从 27 升到 32）。如果忽略体积随温度的变化，问在 27 下，伸长 1%时的模量是多少？

解：当 $T=32 = 305.15K$ 时，

$$=N_0 kT(\quad -)$$

$$1.5 \times 10^5 = N_0 k(273.15+32)[\frac{15}{6} -]$$

$$N_0 k=210$$

当 T=27 =300.15K 时 ,

$$\sigma_2 = N_0 kT(\quad -)$$

$$=210 \times 300.15 \times \quad (1.01 -)$$

$$=1872.9 \text{Pa}$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

$$= \frac{1872.9}{0.01} = 1.87 \times 10^5 \text{ Pa}$$

5. 一交联橡胶试片，长 2.8cm，宽 1.0cm，厚 0.2cm，重 0.518g，于 25 时将它拉伸一倍，测定张力为 1.0Kg，估计试样的网链的平均分子量。

解： 由橡胶状态方程 $\frac{\rho RT}{M_c} (\quad -)$ 得：

$$M_c = \frac{\rho RT}{\sigma} (\quad -)$$

$$\frac{f}{A} = \frac{1.0}{1.0 \times 0.2} = 4.9 \times 10^5 \text{ Kg/m}^2$$

$$\frac{m}{V} = \frac{0.518}{2.8 \times 1.0 \times 0.2} = 925 \text{ Kg/m}^3$$

$$=2 \quad R=8.314 \quad T=298\text{K}$$

$$(2-)=8.18 \text{ Kg/mol}$$

7. 用宽度为 1cm 厚度为 0.2cm、长度为 2.8cm 的一交联橡胶试条，在 20 是进行拉伸试验，得到如下结果：

负荷 (g)	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
伸长 (cm)	0	0.35	0.70	1.2	1.8	2.5	3.2	4.1	4.9	5.7	6.5

如果交联橡胶试样的密度为 0.964 g/cm³，试计算交联橡胶试样网链的平均分子量。

解： $\sigma = NkT(\quad -)$, $N = \frac{\rho}{M_c} N_A$

$$\text{得: } \frac{\rho}{M_c} N_A kT \left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{\sigma_0} \right) = \frac{\rho}{\sigma} N_A kT \left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{\sigma_0} \right)$$

因为 $\nu = 0.964, T = 293\text{K}, R = 8.314, \sigma = \frac{F}{A}, \sigma_0 = \frac{l}{l_0}$

所以

ρ (g/cm ³)	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
ν (-1/°C)	0.33	0.61	0.94	1.27	1.61	1.92	2.30	2.62	2.93	3.23
$M_c \times 10^{-7}$	1.55	1.43	1.47	1.49	1.51	1.50	1.54	1.54	1.53	1.52

由上表可得: $\overline{M_c} = 1.508 \times 10^5$

9. 某一聚合物可用单一 Maxwell 模型来描述，当施加外力，使试样的拉伸应力为 $1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ ，10s 时，试样长度为原长度的 1.15 倍，移取外力后，试样的长度为原始长度的 1.1 倍，问 Maxwell 单元的松弛时间是多少？

解：由题意可知，在 Maxwell 模型中，理想弹簧形变 $\epsilon_1 = 0.05$ ， $\epsilon_2 = 0.1$ 。

对于 弹簧， $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$ ；

对于理想黏壶， $\frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{\sigma}{\eta t}$ ，

所以， $\frac{\eta}{E} = 5 \text{ s}$

11. 一交联聚合物的力学松弛行为可用三个 Maxwell 单元并联来描述，其六个参数为

$E_1 = E_2 = E_3 = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$, $\tau_1 = 10\text{s}, \tau_2 = 100\text{s}, \tau_3 = 1000\text{s}$ 。试计算下面三种情况的应力：（1）突然拉伸到原始长度的两倍；（2）100s 后拉伸到原始长度的两倍；（3） 10^5 s 后拉伸到原始长度的两倍。

解：（1） $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$ ， $\sigma(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon} = +$

=+

$$=1.0 \times 10^5 + 1.0 \times 10^5 + 1.0 \times 10^5$$

$$=3 \times 10^5$$

$$=E(t) \times 3 \times 10^5$$

$$(2) \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3, \quad (t) = +$$

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} = +$$

=+

$$=1.0 \times 10^5 + 1.0 \times 10^5 + 1.0 \times 10^5$$

$$=1.37 \times 10^5$$

$$=E(t) \times 1.37 \times 10^5$$

$$(3) \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3, \quad (t) = +$$

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} = +$$

=+

$$=1.0 \times 10^5 + 1.0 \times 10^5 + 1.0 \times 10^5$$

$$=100000$$

$$=E(t) \times 100000$$

13. 用于模拟某一线形聚合物的蠕变行为的四元件模型的参数为：

$$E_1 = 5.0 \times 10^8 \text{ Pa}, \quad E_2 = 1 \times 10^8 \text{ Pa}, \quad \eta_1 = 1.0 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}, \quad \eta_2 = 5.0 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}.$$

开始时，应力为 $\sigma_0 = 1.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ ，经过 5s 后，应力增加至两倍，求 10s 时的应变值。

解：聚合物的总形变 $(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t$

$$= \frac{1.0 \times 10^8}{5.0 \times 10^8} + \frac{1.0 \times 10^8}{1.0 \times 10^8} + \frac{1.0 \times 10^8}{1.0 \times 10^8} t$$

$$= 0.2 + 1.0 + 1.0 t$$

应变可分解为 10s、5s 叠加的结果

$$\begin{aligned} \epsilon(5) &= \epsilon_0 + \epsilon_1 \cdot 5 \\ &= 1.2033 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon(10) &= \epsilon_0 + \epsilon_1 \cdot 10 \\ &= 1.220 \end{aligned}$$

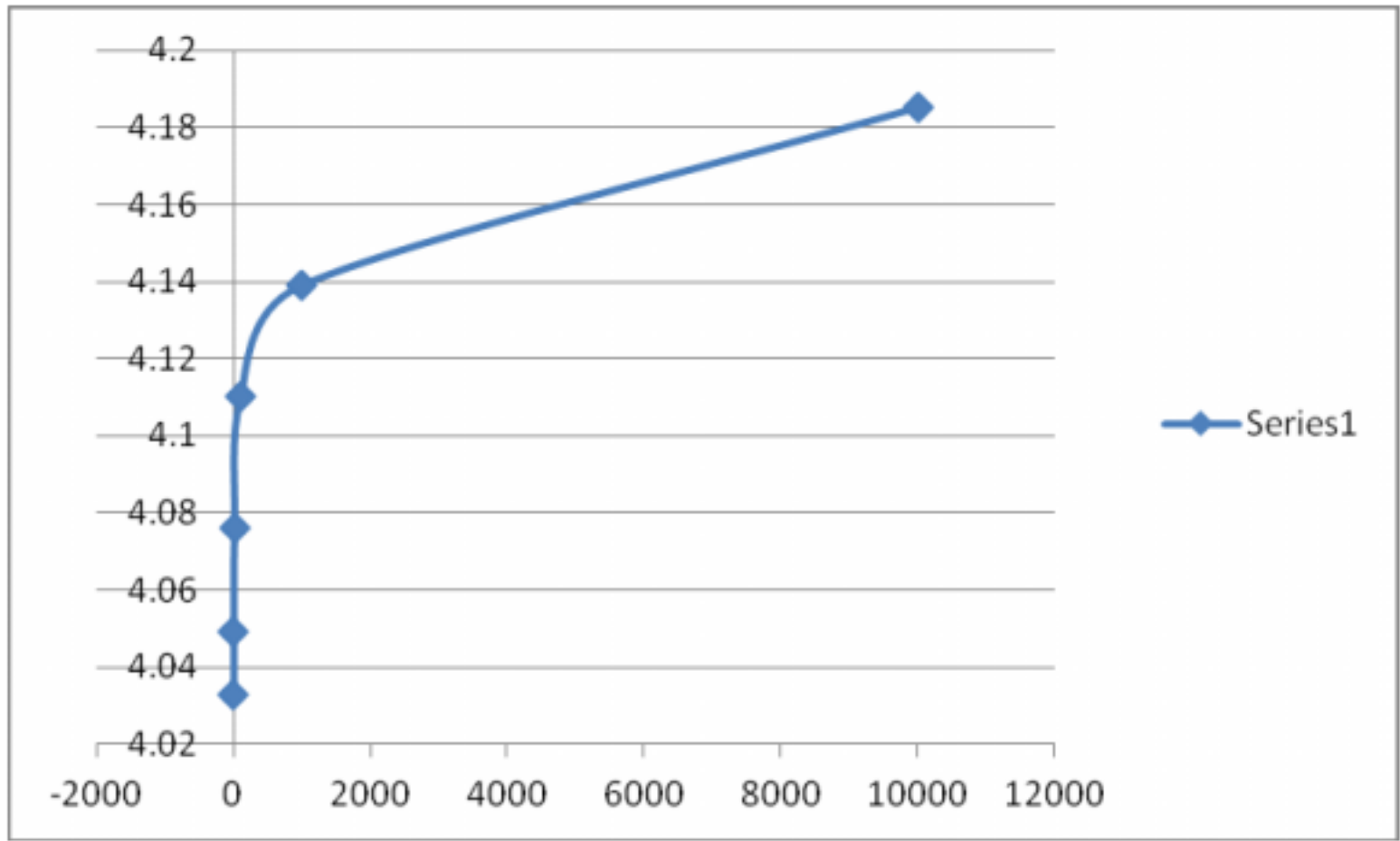
所以：10 秒时的应变值为 $\epsilon = \epsilon(5) + \epsilon(10) = 2.4233$

14. 某试样长 4cm, 宽 0.5cm , 厚 0.125cm , 加负荷 10Kg 进行蠕变试验 , 得到数据如下 :

T(min)	0.1	1	10	100	1000	10000
L(cm)	4.033	4.049	4.076	4.110	4.139	4.185

试做其蠕变曲线。 如果 Boltzmann 原理有效 , 在 100min 时的负荷加倍 , 问 10000min 时蠕变伸长是多少 ?

解：蠕变曲线如下图所示：



对于第一应力所引起形变 , 当 t=10000min 时 , L=4.185 , $\epsilon(10000) = 0.04625$
 对于第二应力所引起形变 , 当 t=9900min 时 , L=4.183, $\epsilon(9900) = 0.04575$

$$\begin{aligned} \epsilon(t) &= \epsilon(10000) + \epsilon(9900) \\ &= 0.04625 + 0.04575 = 0.092 \end{aligned}$$

所以 , 蠕变伸长为 $L = L_0 [1 + \epsilon(t)] = 4.368 \text{ cm}$

第二版

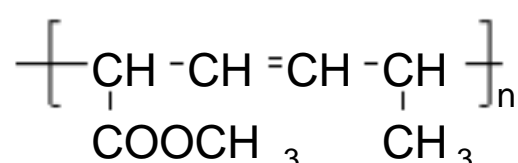
第一章 高分子链的结构

1 写出由取代的二烯（ 1,3 丁二烯衍生物）



经加聚反应得到的聚合物，若只考虑单体的 1,4- 加成，和单体头 - 尾相接，则理论上可有几种立体异构体？

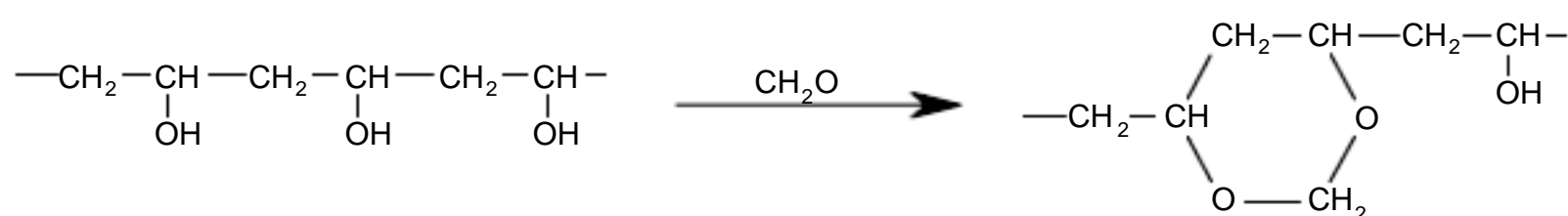
解：该单体经 1,4- 加聚后，且只考虑单体的头 - 尾相接，可得到下面在一个结构单元中含有三个不对称点的聚合物：



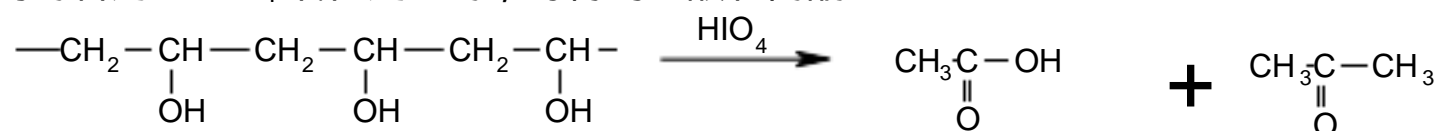
即含有两种不对称碳原子和一个碳 - 碳双键，理论上可有 8 种具有三重有规立构的聚合物。

2 今有一种聚乙烯醇，若经缩醛化处理后，发现有 14% 左右的羟基未反应，若用 HIO_4 氧化，可得到丙酮和乙酸。由以上实验事实，则关于此种聚乙烯醇中单体的链接方式可得到什么结论？

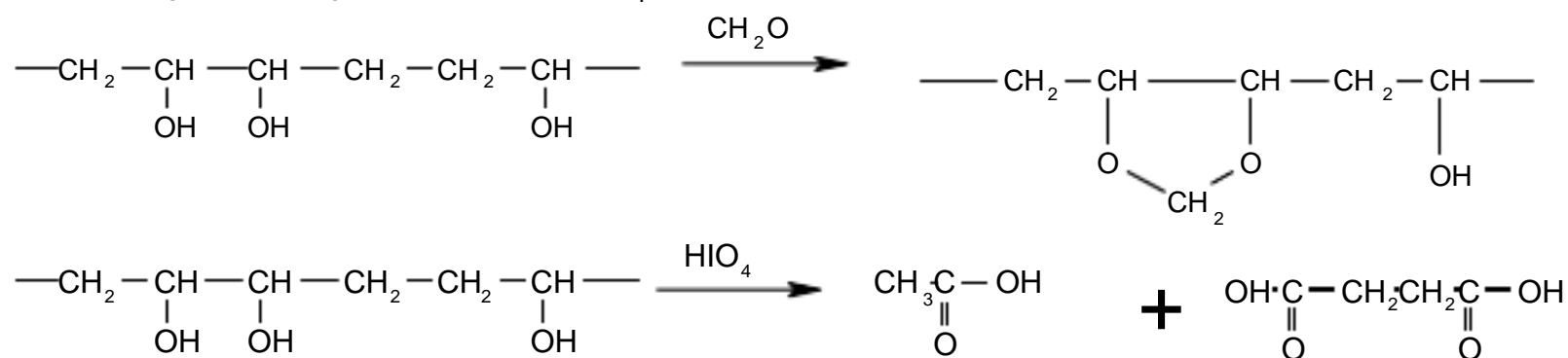
解：若单体是头 - 尾连接，经缩醛化处理后，大分子链中可形成稳定的六元环，因而只留下少量未反应的羟基：



同时若用 HIO_4 氧化处理时，可得到乙酸和丙酮：

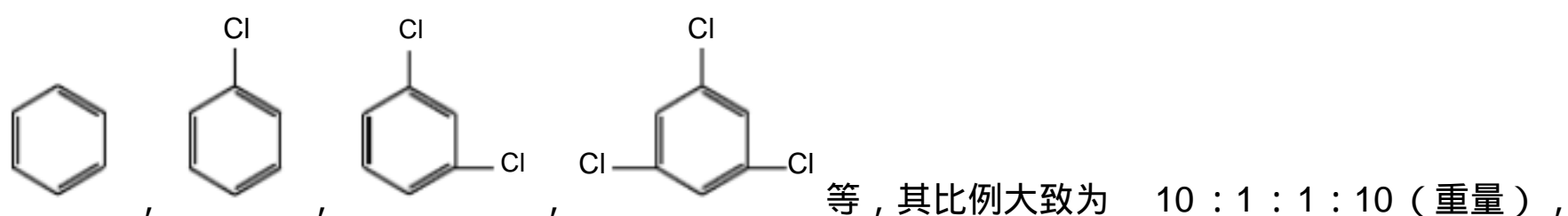


若单体为头 - 头或尾 - 尾连接，则缩醛化时不易形成较不稳定的五元环，因之未反应的 OH 基数应更多（ >14% ），而且经 HIO_4 氧化处理时，也得不到丙酮：



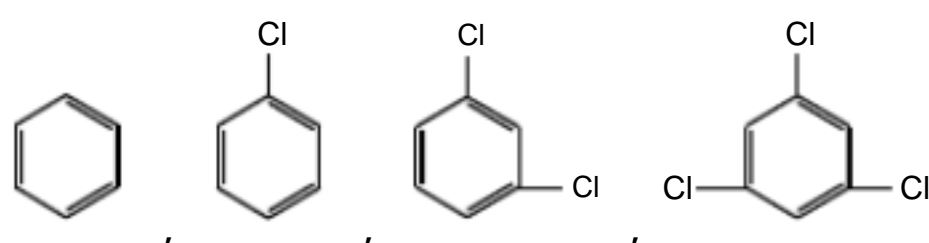
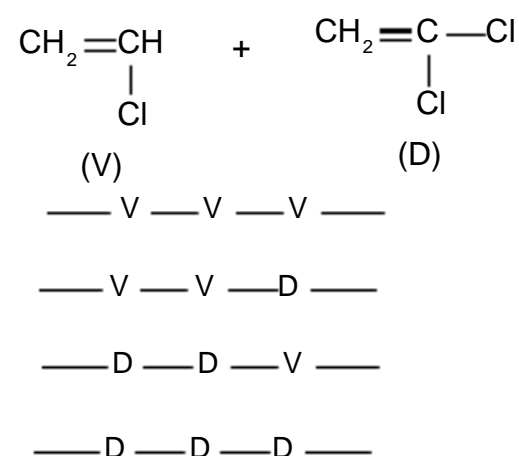
可见聚乙烯醇高分子链中，单体主要为头 - 尾链接方式。

3 氯乙烯（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ ）和偏氯乙烯（ $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ ）的共聚物，经脱除 HCl 和裂解后，产物有：



由以上事实，则对这两种单体在共聚物的序列分布可得到什么结论？

解：这两种单体在共聚物中的排列方式有四种情况（为简化起见只考虑三单元）：



这四种排列方式的裂解产物分别应为：

而实验得到这四种裂解产物的组成是 10 : 1 : 1 : 10，可见原共聚物中主要为：

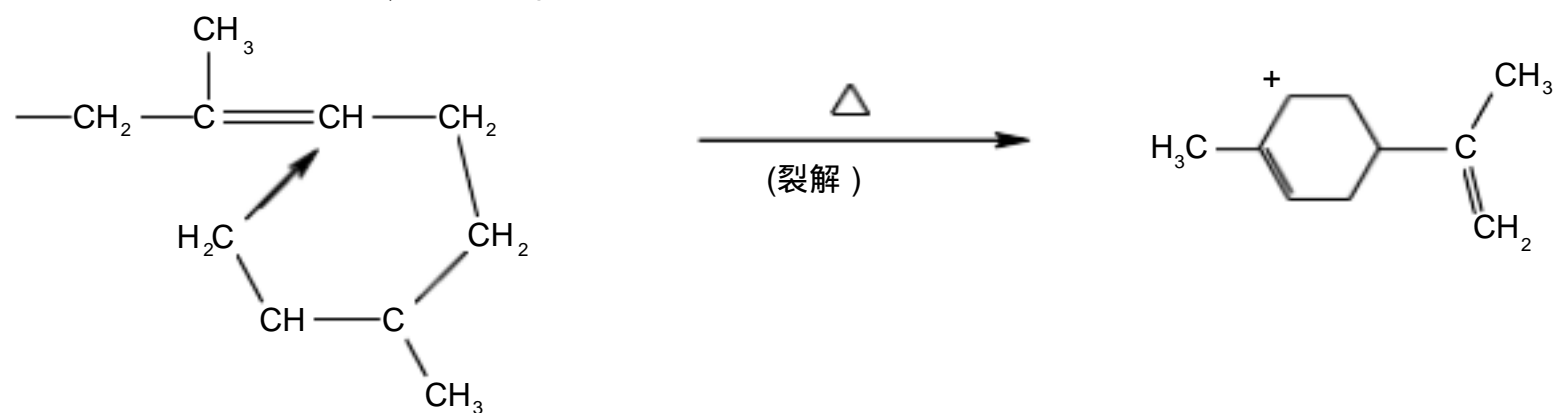
— V — V — V — 、 — D — D — D — 的序列分布，而其余两种情况的无规链节很少。

4 异戊二烯聚合时，主要有 1,4- 加聚和 3,4- 加聚方式，实验证明，主要裂解产物的组成与聚合时的加成方法有线形关系。今已证明天然橡胶的裂解产物中

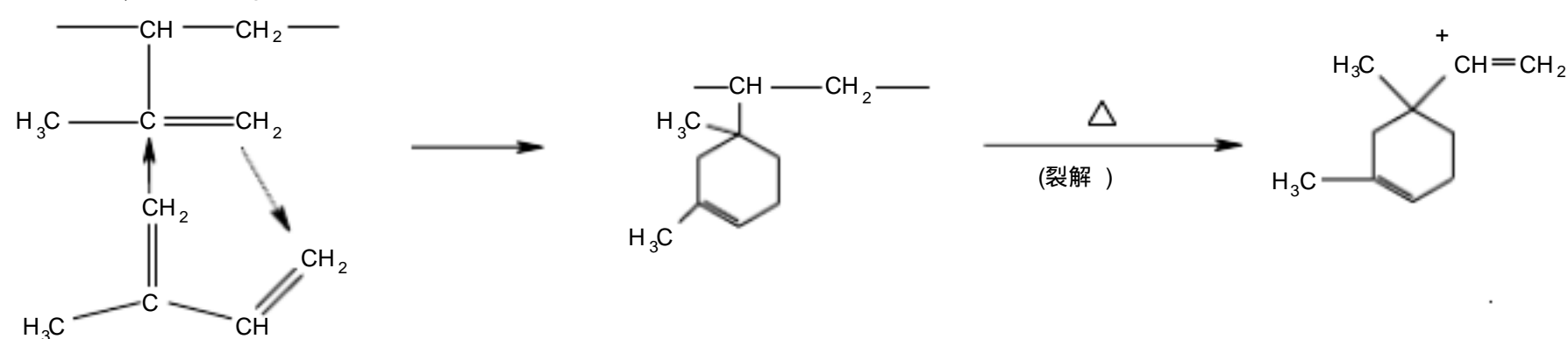


的比例为 96.6 : 3.4，据以上事实，则从天然橡胶中异戊二烯的加成方式，可得到什么结论？

解：若异戊二烯为 1,4- 加成，则裂解产物为：



若为 3,4- 加成，则裂解产物为：



现由实验事实知道，(A) : (B) = 96.6 : 3.4，可见在天然橡胶中，异戊二烯单体主要是以 1,4- 加成方式连接而成。

5 若把聚乙烯看作自由旋转链，其末端距服从 Gauss 分布函数，且已知 C-C 键长为 1.54 Å，键角为 109.5°，试求：

聚合度为 5×10^4 的聚乙烯的平均末端距、均方末端距和最可几末端距；

末端距在 +10 Å 和 +100 Å 处出现的几率。

解：

$$\overline{h_{fr}^2} = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} = 4.7 \times 10^5 (\text{Å})^2$$

$$\bar{h} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \beta} = \sqrt{\frac{8N}{3\pi}} l = 448 (\text{Å})$$

$$h^* = \frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{2}{3}} Nl = 398 (\text{Å})$$

由 $\omega(h)dh = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \exp(-\beta^2 h^2) 4\pi h^2 dh$ ，得

$$\omega(\pm 10 \text{ Å}) = 3.5 \times 10^{-6} (\text{Å})^{-1}$$

$$\omega(\pm 100 \text{ Å}) = 3.37 \times 10^{-4} (\text{Å})^{-1}$$

即在 ± 100 Å 处的几率比在 ± 10 Å 处的几率大。

6 某碳碳聚-烯烃，平均分子量为 1000M。（M。为链节分子量），试计算：

完全伸直时大分子链的理论长度；

若为全反式构象时链的长度；

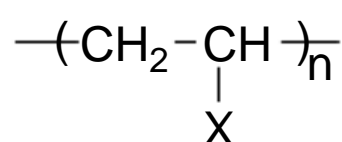
看作 Gauss 链时的均方末端距；

看作自由旋转链时的均方末端距；

当内旋转受阻时（受阻函数 $\overline{\cos \phi} = 0.438$ ）的均方末端距；

说明为什么高分子链在自然状态下总是卷曲的，并指出此种聚合物的弹性限度。

解：设此高分子链为：



键长 $l = 1.54 \text{ Å}$ ，键角 $\theta = 109.5^\circ$

$$L_{\max} = Nl = 2\left(\frac{1000M_0}{M_0}\right) \times 1.54 = 3080 \text{ Å} = 308 \text{ nm}$$

$$L_{\text{反}} = Nl \sin \frac{\theta}{2} = 2000 \times 1.54 \times \sin \frac{109.5}{2} = 251.5 \text{ nm}$$

$$\overline{h_0^2} = Nl^2 = 4735 (\text{Å})^2 = 47.35 (\text{nm})^2$$

$$\overline{h_{fr}^2} = Nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} = 9486 (\text{Å})^2 = 94.86 (\text{nm})^2$$

$$\overline{h^2} = Nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \phi}}{1 - \overline{\cos \phi}} = 24272 (\text{Å})^2 = 242.72 (\text{nm})^2$$

$$\text{或 } (\overline{h^2})^{\frac{1}{2}} = 15.6 \text{ nm}$$

因为 $L_{\max} > L_{\text{反}} \gg (\overline{h^2})^{\frac{1}{2}}$ ，所以大分子链处于自然状态下是卷曲的，它的理论弹性限度是 $L_{\text{反}} / (\overline{h^2})^{\frac{1}{2}} \approx 25$ 倍

7 某高分子链的内旋转势能与旋转角之间的关系如下图所示：

以知邻位重叠式 (e) 的能量 $U_e = 12 \text{ kJ/mol}$ ，顺式 (c) 的能量 $U_c = 25 \text{ kJ/mol}$ ，邻位交叉式 (g 与 g') 的能量 $U_g = U_{g'} = 2 \text{ kJ/mol}$ ，试由 Boltzmann 统计理论计算：

(1) 温度为 140 条件下的旋转受阻函数 $\overline{\cos \Phi}$ ；

(2) 若该高分子链中，键角为 112° ，计算刚性比值 K 为多大？

解：(1)

$$\Phi_i = 0, \pm 60, \pm 120, \pm 180 (\text{度})$$

$$U_i = 0, 12, 0, 0, 2, 0, 25 (\text{kJ mol}^{-1})$$

设 $N(\Phi)$ = 旋转次数， $T = 413 \text{ K}$ ， $R = 8.31 \text{ J/(K mol)}$

由 Boltzmann 统计理论： $N_i = \exp(-U_i / RT)$

$$N(0) = \exp\left(\frac{0}{RT}\right) = 1$$

分别计算得

$$N(\pm 60) = \exp\left(\frac{-12 \times 1000}{8.31 \times 413}\right) = 0.0303$$

$$N(\pm 120) = \exp\left(\frac{-2 \times 1000}{8.31 \times 413}\right) = 0.5584$$

$$N(\pm 180) = \exp\left(\frac{-25 \times 1000}{8.31 \times 413}\right) = 6.862 \times 10^{-4}$$

$$\overline{\cos \Phi} = \frac{\int_0^{2\pi} N(\Phi) \cos \Phi d\Phi}{\int_0^{2\pi} N(\Phi) d\Phi} = \frac{\int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{U(\Phi)}{RT}\right) \cos \Phi d\Phi}{\int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{U(\Phi)}{RT}\right) d\Phi}$$

$$= \frac{\sum_i N_i \cos \Phi_i}{\sum_i N_i} \quad (i = 1 \sim 4) = 0.4521$$

(2) 以知键角 $\theta = 112^\circ$ ， $\cos \theta = 0.3746$

$$\therefore K = \frac{\overline{h^2}}{Nl^2} = \frac{Nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \overline{\cos \Phi}}{1 - \overline{\cos \Phi}} \right)}{Nl^2}$$

$$= \left(\frac{1 + 0.3746}{1 - 0.3746} \right) \left(\frac{1 + 0.4521}{1 - 0.4521} \right) = 5.83$$

8 假定聚丙烯于 30 的甲苯溶液中，测得无扰尺寸

$$(\overline{h_0^2} / M)^{\frac{1}{2}} = 835 \times 10^{-4} \text{ nm}$$

子 $\sigma = (\overline{h_0^2} / \overline{h_{fr}^2})^{\frac{1}{2}} = 1.76$ ，试求：

(1) 此聚丙烯的等效自由取向链的链段长；

(2) 当聚合度为 1000 时的链段数。

解：



已知 $M_0 = 42, l = 1.54 \text{ \AA}, \theta = 109.5^\circ$ 。

解法一 $\overline{h_0^2} = 835 \times 10^{-4} \text{ nm}^2 M$

$$L_{\text{反}} = nl \sin \frac{\theta}{2} = 2 \frac{M}{M_0} l \sin \frac{\theta}{2} = 5.99 \times 10^{-3} (\text{nm}) M$$

(1) $l_0 = \frac{\overline{h_0^2}}{L_{\text{反}}} = \frac{835 \times 10^{-4} \text{ nm}^2 M}{5.99 \times 10^{-3} (\text{nm}) M} = 1.17 \text{ nm}$

(2) $N_0 = \frac{L_{\text{反}}^2}{\overline{h_0^2}} = \frac{5.99 \times 10^{-3} (\text{nm})^2 M^2}{835 \times 10^{-4} \text{ nm}^2 M} = 216 (\uparrow)$ (M = 1000 × 42)

$$\overline{h_0^2} = \sigma^2 \overline{h_{\text{fr}}^2} = 1.76^2 \times 2 \times 1000 \times 0.154^2 \frac{1 + \frac{1}{3}}{1 - \frac{1}{3}} = 293.9 (\text{nm}^2)$$

解法二

$$L_{\text{反}} = nl \sin \frac{\theta}{2} = 2 \times 1000 \times 0.154 \sin \frac{109.5}{2} = 251.5 (\text{nm})$$

(1) $l_0 = \frac{\overline{h_0^2}}{L_{\text{反}}} = \frac{293.9}{251.5} = 1.17 \text{ nm}$

(2) $N_0 = \frac{L_{\text{反}}^2}{\overline{h_0^2}} = \frac{251.5^2}{293.9} = 215 (\uparrow)$

第二章 高分子的聚集态结构

1 下表列出了一些聚合物的某些结构参数，试结合链的化学结构，分析比较它们的柔顺性好坏，并指出在室温下各适于做何种材料（塑料、纤维、橡胶）使用。

聚合物	PDMS	PIP	PIB	PS	PAN	EC
$\sigma = (\overline{h_0^2} / \overline{h_{\text{fr}}^2})^{\frac{1}{2}}$	1.4-1.6	1.4-1.7	2.13	2.2-2.4	2.6-3.2	4.2
$L_0 (\text{nm})$	1.40	1.83	1.83	2.00	3.26	20
结构单元数 / 链段	4.9	8	7.3	8	13	20

解：以上高分子链柔顺性的次序是：EC < PAN < PS < PIB < PIP ≈ PDMS

适于做纤维用的是 EC、PAN；

适于做塑料用的是 PS、(EC)；

适于做橡胶用的是 PIB、PIP、PDMS。

2 由 X 射线衍射法测得规整聚丙烯的晶胞参数为 $a = 6.666 \text{ \AA}$ ， $b = 20.87 \text{ \AA}$ ， $c = 6.488 \text{ \AA}$ ，交角 $\beta = 98.12^\circ$ ，为单斜晶系，每个晶胞含有四条 H_{31} 螺旋链（如图所示）。

试根据以上数据，预测完全结晶的规整聚丙烯的比容和密度。

$$\bar{v} = \frac{V}{M} = \frac{abc \sin \beta}{(3 \times 4) M_0 / N_A}$$

解：比容

$$= \frac{6.666 \times 20.87 \times 6.488 \times \sin 98.12}{(3 \times 4) \times 42 / (6.02 \times 10^{23})} = 1.067 (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$$

$$\rho = \frac{1}{\bar{v}} = \frac{10^3}{1.067} = 0.94 \times 10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

密度

文献值 $\rho_c = 0.95 \times 10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$

3 由文献查得涤纶树脂的密度 $\rho_c = 1.50 \times 10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ 和 $\rho_a = 1.335 \times 10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$, 内聚能 $\Delta E = 66.67 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (单元) 。今有一块的涤纶试样 $1.42 \times 2.96 \times 0.51 \times 10^{-6} \text{m}^3$, 重量为 $2.92 \times 10^{-3} \text{kg}$, 试由以上数据计算：

- (1) 涤纶树脂试样的密度和结晶度；
(2) 涤纶树脂的内聚能密度。

解：(1) 密度

$$\rho = \frac{W}{V} = \frac{2.92 \times 10^{-3}}{(1.42 \times 2.96 \times 0.51 \times 10^{-6})} = 1.362 \times 10^3 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$$

结晶度

$$f_0^v = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = \frac{1.362 - 1.335}{1.50 - 1.335} = 16.36\%$$

或

$$f_0^w = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} = 18\%$$

(2) 内聚能密度

$$\text{CED} = \frac{\Delta E}{V \cdot M_0} = \frac{66.67 \times 10^3}{(1/1.362 \times 10^3) \times 192} = 473 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$$

文献值 $\text{CED} = 476 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})$

4 已知聚丙烯的熔点 $T_m = 176^\circ \text{C}$, 结构单元融化热 $\Delta H_u = 8.36 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算：

(1) 平均聚合度分别为 $\overline{DP} = 6, 10, 30, 1000$ 的情况下, 由于链段效应引起的 T_m 下降为多大？

(2) 若用第二组分和它共聚, 且第二组分不进入晶格, 试估计第二组分占 10% 摩尔分数时共聚物的熔点为多少？

解：(1)

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{2R}{\Delta H_u \cdot \overline{DP}}$$

式中, $T_m^0 = 176^\circ \text{C} = 449 \text{K}$, $R = 8.31 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, 用不同 \overline{DP} 值代入公式计算得到：

$$T_{m1} = 337 \text{K} = 104^\circ \text{C} , \text{降低值 } 176 - 104 = 72^\circ \text{C}$$

$$T_{m2} = 403 \text{K} = 130^\circ \text{C} , \text{降低值 } 176 - 130 = 46^\circ \text{C}$$

$$T_{m3} = 432 \text{K} = 159^\circ \text{C} , \text{降低值 } 176 - 159 = 17^\circ \text{C}$$

$$T_{m4} = 448 \text{K} = 175^\circ \text{C} , \text{降低值 } 176 - 175 = 1^\circ \text{C}$$

可见, 当 $\overline{DP} > 1000$ 时, 端链效应开始可以忽略。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln X_A$$

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{449} - \frac{8.31}{8.36} \ln 0.1$$

5 某结晶聚合物熔点为 200°C ，结构单元的摩尔融化热 $\Delta H_u = 8.36\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若在次聚合物中分别加入 10% 体积分数的两种增塑剂，它们与聚合物的相互作用参数分别为 $\chi_1=0.2$

(1) 加入增塑剂后聚合物熔点各为多少度?

(2) 对计算结果加以比较讨论。

$$\text{解: (1)} \quad \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{V_u}{V_1} (\phi_1 - \chi_1 \phi_1^2)$$

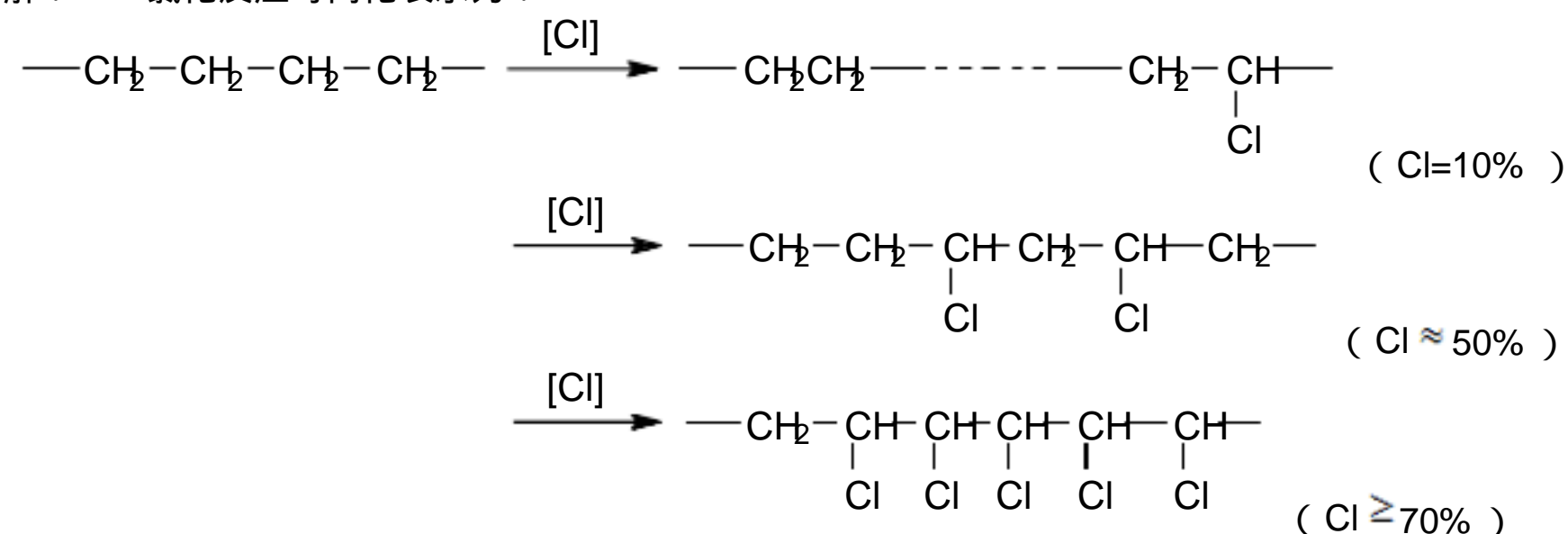
$$\frac{1}{T_{m1}} = \frac{1}{473} + \frac{8.31}{8.36} \cdot 0.5(0.10 - 0.2 \times 0.10^2)$$

对于 $\chi_1 = -0.2$ 同样计算可得：

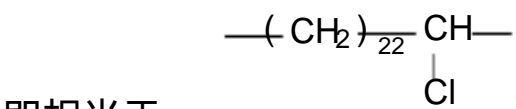
$$(2) \quad T_{m1} - T_m^0 = 200 - 189.5 = 10.5^\circ\text{C}$$

可见二者的影响差别不大，良溶剂的影响大于不良溶剂的影响。

解：PE 氯化反应可简化表示为：

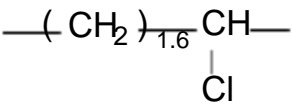


当 $Cl=10\%$ 时, $10\% = \frac{35.5}{14x + 48.5} \Rightarrow x = 22$



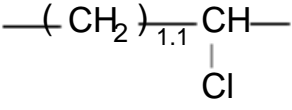
即相当于

当 $\text{Cl} \approx 50\%$ 时，同样解得 $x = 1.6$



即相当于

当 $\text{Cl} \geq 70\%$ 时，解得 $x = 1.1$



即相当于

从分子的对称性和链的规整性来比较，PE 链的规整性最好，结晶度最高；链中氢被氯取代后，在 $\text{Cl} \leq 50\%$ 前，分子对称性破坏，使结晶度和软化点都下降；当 $\text{Cl} \geq 70\%$ 时，分子的对称性又有恢复，因此产物软化温度又有些上升，但不会高于原 PE 的软化温度。

1 高分子溶液的特征是什么？把它与胶体溶液或低分子真溶液作比较，如何证明它是一种真溶液。

解：从下表的比较项目中，可看出它们的不同以及高分子溶液的特征：

比较项目	高分子溶液	胶体溶液	真溶液
分散质点的尺寸	大分子 $10^{-10} \text{—} 10^{-8} \text{ m}$	胶团 $10^{-10} \text{—} 10^{-8} \text{ m}$	低分子 $< 10^{-10} \text{ m}$
扩散与渗透性质	扩散慢， 不能透过半透膜	扩散慢， 不能透过半透膜	扩散快， 可以透过半透膜
热力学性质	平衡、稳定体系， 服从相律	不平衡、不稳定体系	平衡、稳定体系， 服从相律
溶液依数性	有，但偏高	无规律	有，正常
光学现象	Tyndall 效应较弱	Tyndall 效应明显	无 Tyndall 效应
溶解度	有	无	有
溶液粘度	很大	小	很小

主要从热力学性质上，可以判断高分子溶液为真溶液。

2 293K 时于 0.1L 的容量瓶中配制天然胶的苯溶液，已知天然胶重 10^{-3} kg ，密度为 $991 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，分子量为 2×10^5 。假定混合时无体积效应。试计算：（1）溶液的浓度 $c(\text{kg} \cdot \text{L}^{-1})$ ；（2）溶质的摩尔数（ n_2 ）和摩尔分数（ x_2 ）；（3）溶质和溶剂的体积分数（ V_1, V_2 ）为多少？

解：（1）浓度 $c = W_2 / V = 10^{-3} / 0.1 = 1 \times 10^{-2} (\text{kg} \cdot \text{L}^{-1})$

（2）溶质摩尔数

$$n_2 = W_2 / M_2 = \frac{10^{-3}}{2 \times 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = 5 \times 10^{-6} (\text{mol})$$

$$V_2 = W_2 / \rho_2 = 10^{-3} / 0.991 = 1.009 \times 10^{-3} (\text{L})$$

$$V_1 = 0.1 - 1.009 \times 10^{-3} = 9.899 \times 10^{-2} (\text{L})$$

$$n_1 = W_1 / M_1 = V_1 \rho_1 / M_1 = \frac{9.899 \times 10^{-2} \times 0.874}{0.078} = 1.109 (\text{mol})$$

$$\therefore x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{5 \times 10^{-6}}{1.109 + 5 \times 10^{-6}} = 4.5 \times 10^{-6}$$

(3) 体积分数

$$\phi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1.009 \times 10^{-3}}{9.899 \times 10^{-2} + 1.009 \times 10^{-3}} = 0.012$$

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = 1 - 0.012 = 0.998$$

3 计算聚乙烯酸乙酯的溶度参数。已知摩尔原子吸引常数为：

$$G_i (\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}) / \text{摩尔原子} \quad \begin{matrix} \text{C} & \text{H} & \text{O(酯)} \\ 0 & 139.7 & 255 \end{matrix}$$

(298K)

聚合物密度 $\rho = 1.25 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，溶度参数的实验值 $\delta = 18.9 \sim 22.4 (\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2})$ 。

解：PVA_C $M_0 = 0.086 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\delta = \frac{\rho}{M_0} \sum n_i G_i = \frac{1.25 \times 10^3}{0.086 \cdot 10^6} (4 \times 0 + 6 \times 139.7 + 2 \times 255)$$

$$= 19.6 (\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2})$$

4 上题中若已知基团吸引常数分别为：

$$\text{—CH}_2\text{—} \quad 271, \quad \text{>CH—} \quad 57, \quad \text{—COO—} \quad 310, \quad \text{—CH}_3 \quad 436,$$

求聚乙烯酸乙酯的溶度参数，并与上题的结果相比较。

解：基团 $F_i (\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2})$ $n_i F_i (\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2})$

$$\begin{array}{ll} \text{—CH}_2\text{—} & 271 \quad 271 \\ \text{>CH—} & 57 \quad 57 \\ \text{—COO—} & 632 \quad 632 \\ \text{—CH}_3 & 436 \quad 436 \end{array}$$

$$\therefore \delta = \frac{\rho}{M_0} \sum n_i F_i = \frac{1.25 \times 10^3}{0.086 \cdot 10^6} (271 + 57 + 632 + 436)$$

$$= 20.3 (\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2})$$

5 用磷酸三苯酯 ($\delta_1 = 19.6$) 做 PVC ($\delta_P = 19.4$) 的增塑剂，为了加强它们的相容性，尚须加入一种稀释剂 ($\delta'_1 = 16.3$ ，分子量为 350)。试问这种稀释剂加入的最适量为多少？

解：设加入稀释剂的体积分数为 ϕ_1 ，重量为 W_1 ，由溶剂混合法则：

$$\delta_P = \delta_1 \phi_1 + \delta_2 (1 - \phi_1)$$

$$19.4 = 19.6(1 - \phi_1) + 16.3\phi_1$$

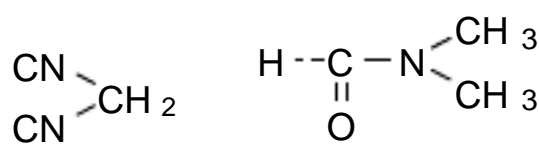
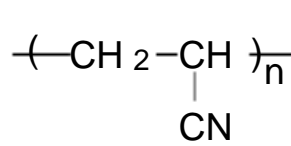
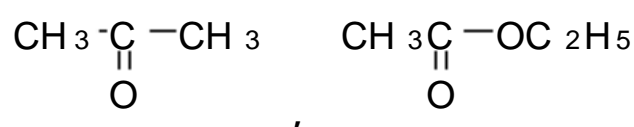
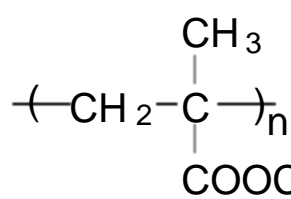
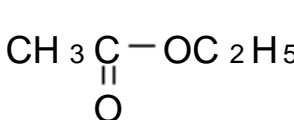
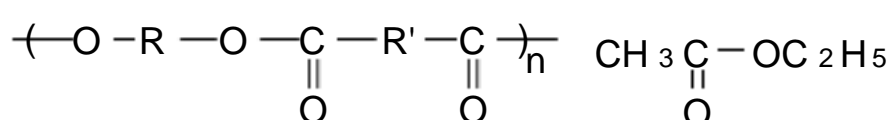
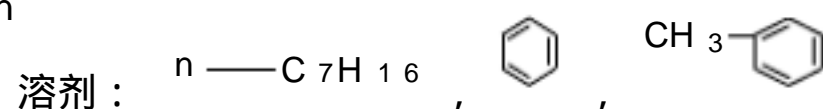
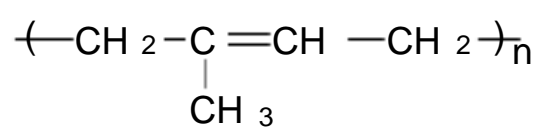
解出 $\phi_1 = 0.06$ ， $\phi_2 = 1 - \phi_1 = 0.94$ ，若取磷酸三苯酯 100 份，其分子量 = 326，

$$0.06 = \frac{W_1 / 350}{100 / 326 + W_1 / 350}$$

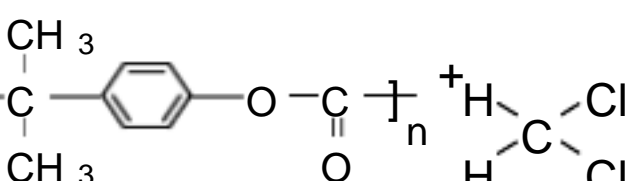
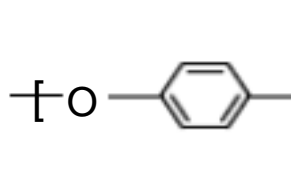
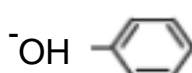
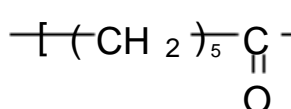
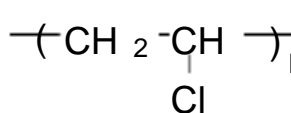
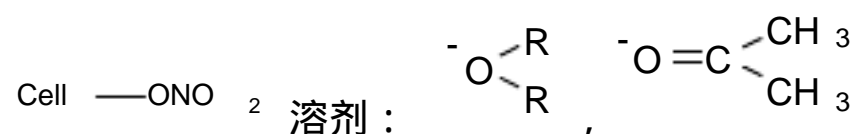
$$\therefore W_1 = 6.85 \text{ (份)}$$

6 (1) 应用半经验的“相似相溶原则”，选择下列聚合物的适当溶剂：天然橡胶，醇酸树脂，有机玻璃，聚丙烯腈；(2) 根据“溶剂化原则”选择下列聚合物的适当溶剂：硝化纤维，聚氯乙烯，尼龙 6，聚碳酸酯；(3) 根据溶度参数相近原则选择下列聚合物的适当溶剂：顺丁橡胶，聚丙烯，聚苯乙烯，涤纶树脂。

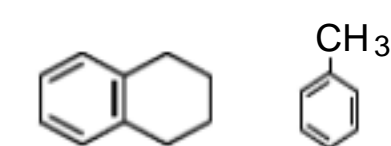
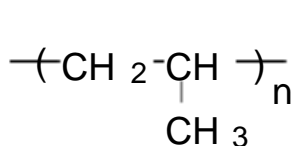
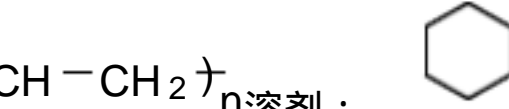
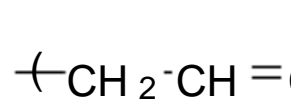
解：(1) 相似相溶原则：

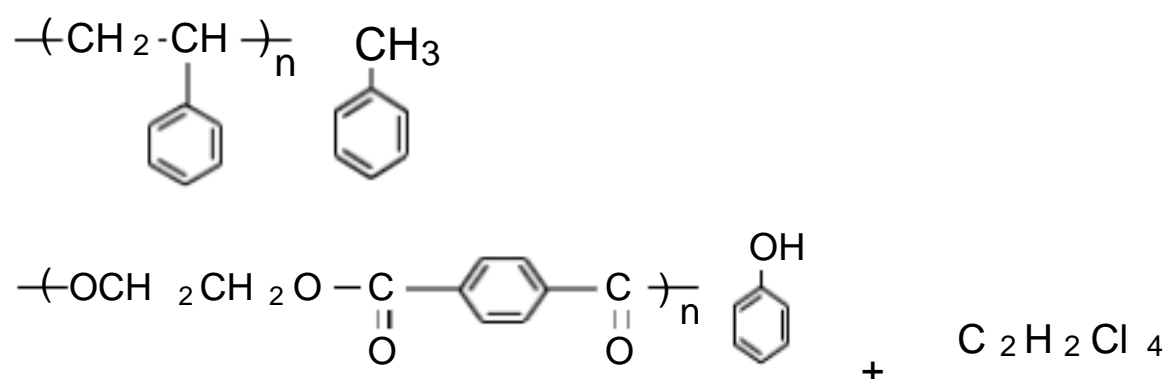


(2) 溶剂化原则：



(3) 溶度参数相近原则：





7 由高分子的混合自由能 (ΔG_m)，导出其中溶剂的化学位变化 ($\Delta \mu_1$)，并说明在什么条件下高分子溶液中溶剂的化学位变化，等于理想溶液中溶剂的化学位变化。

解：由 $\Delta G_m = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n \chi_1 \phi_2)$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta \mu_1 &= \left[\frac{\partial (\Delta G_m)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} \\ &= RT \left[\frac{\partial}{\partial n_1} \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + xn_2} + n_2 \ln \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} + n \chi_1 \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right) \right] \\ &= RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right] \end{aligned}$$

当溶液浓度很稀时，

$$\phi_2 \ll 1, \quad \ln \phi_1 = \ln(1 - \phi_2) \approx -\phi_2 - \frac{1}{2} \phi_2^2$$

$$\therefore \Delta \mu_1 = RT \left[\frac{-\phi_2}{x} + \left(\chi_1 - \frac{1}{2} \right) \phi_2^2 \right]$$

当 $\chi_1 = \frac{1}{2}$ ，且高分子与溶剂分子体积相等时，

$x = V_2 / V_1 = 1$ ，则有：

$$\Delta \mu_1 = RT \frac{-\phi_2}{x} = RT \left[\frac{-1}{x} \cdot \frac{xn_2}{n_1 + xn_2} \right] = -RT \frac{n_2}{n_1 + n_2} = -RTx_2$$

而理想溶液 $\Delta G_m^i = RT [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$

$$\begin{aligned} \Delta \mu_1^i &= \left[\frac{\partial (G_m^i)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} \\ &= RT \frac{\partial}{\partial n_1} \left[n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right] \\ &= RT \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} = RT \ln x_1 \\ &= RT \ln(1 - x_2) \approx RTx_2 \end{aligned}$$

则此时 $\Delta \mu_1 = \Delta \mu_1^i$

8 Huggins 参数 χ_1 的物理意义如何？在一定温度下 χ_1 值与溶剂性质（良溶剂、不良溶剂、非溶剂）的关系如何？在一定溶剂中 χ_1 值与混合热及温度的关系如何？

$$\chi_1 = \frac{(Z-2)\Delta\epsilon_{12}}{kT} \quad \text{及} \quad \chi_1 = \frac{V_1}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2$$

解：由
在一定温度下，

当 $\chi_1 < 0$ 即 $\Delta\epsilon_{12} < 0$ ，良溶剂体系；

当 $\chi_1 = 0$ 即 $\Delta\epsilon_{12} = 0$ ，理想溶液体系；

当 $\chi_1 > 0$ 即 $\Delta\epsilon_{12} > 0$ ，视 χ_1 数值的大小，

其中 $\chi_1 < 0.5$ 可溶解， $\chi_1 = 0.5$ 为 θ 溶剂， $\chi_1 > 0.5$ 难溶解。

$$\Delta H_m = RTn_1\chi_1\phi_2$$

当 $\chi_1 < 0$ ， $\Delta H_m < 0$ ，则 $\Delta G_m < 0$ 可溶解；

当 $\chi_1 = 0$ ， $\Delta H_m = 0$ ，则 $\Delta G_m < 0$ 无热溶液；

当 $\chi_1 > 0$ ， $\Delta H_m > 0$ ，则 ΔG_m 视 ΔS_m 与 ΔH_m 的数值而定。

9 一种聚合物溶液由分子量 $M_2=10^6$ 的溶质（聚合度 $x=10^4$ ）和分子量 $M_1=10^2$ 的溶剂组成，构成溶液的浓度为 1%（重量百分数），试计算：

（1）此聚合物溶液的混合熵 ΔS_m （高分子）；

（2）依照理想溶液计算的混合熵 ΔS_m （理想）；

（3）若把聚合物切成 10^4 个单体小分子，并假定此小分子与溶剂构成理想溶液时的混合熵 $\Delta S_m''$ ；

（4）由上述三种混合熵的计算结果可得出什么结论？为什么？

解：由题意，浓度 $c=1\%$ 可知

$$\frac{W_2}{W_1+W_2} = 1\% \quad \text{和} \quad \frac{W_1}{W_1+W_2} = 99\%$$

设此溶液为 0.1kg，相当于高分子 0.001kg，溶剂 0.099kg，则

$$\text{摩尔数 } n_1 = W_1 / M_1 = 0.099 / 0.1 = 0.99$$

$$n_2 = W_2 / M_2 = 0.001 / 10^3 = 10^{-6}$$

$$\text{体积分数 } \phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2} = \frac{0.99}{0.99 + 10^4 \cdot 10^{-6}} = 0.99$$

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 = 0.01$$

$$\text{（1）} \Delta S_m(\text{高分子}) = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

$$= -8.31(0.99 \ln 0.99 + 10^{-6} \ln 0.01)$$

$$= 8.27 \times 10^{-2} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$

$$\text{（2）摩尔分数：} \quad x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0.99}{0.99 + 10^{-6}} \approx 1$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{10^{-6}}{0.99 + 10^{-6}} \approx 10^{-6}$$

$$\Delta S_m'(\text{理想}) = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$= -8.31(0.99 \ln 1 + 10^{-6} \ln 10^{-6})$$

$$= 1.15 \times 10^{-4} (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$

(3) 切成 10^4 个小分子时,

$$\text{摩尔数 } n_1 = 0.99, \quad n_2 = 1/M_0 = \overline{X}_n / M = 10^4 / 10^6 = 0.01$$

$$\text{摩尔分数 } x_1 = \frac{0.99}{0.99 + 0.01} = 0.99, \quad x_2 = 0.01$$

$$\Delta S_m'' = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$= -8.31(0.99 \ln 0.99 + 0.01 \ln 0.01)$$

$$= 0.465 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1})$$

(4) 由计算结果可见:

$$\Delta S_m'(\text{理想}) < \Delta S_m(\text{高分子}) < \Delta S_m''(10^4 \text{ 个小分子})$$

因为高分子的一个链节相当于一个溶剂分子,但它们之间毕竟有化学键,所以其构象数目,虽比按一个小分子计算时的理想溶液混合熵大得多,但小于按 10^4 个完全独立的小分子的构象数。

10 在 308K PS- 环己烷的 θ 溶剂中,溶液浓度为 $c = 7.36 \times 10^{-3} \text{ kg L}^{-1}$,测得其渗透压为 24.3Pa,试根据 Flory-Huggins 溶液理论,求此溶液的 A_2 、 χ_1 和 PS 的 δ_2 和 \overline{M}_n 。

$$\text{解: 由 } \frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{\overline{M}_n} + A_2 c + \dots \right)$$

$$\therefore \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n}$$

对于 θ 溶剂, $A_2 = 0$

$$\text{或 } \overline{M}_n = RTc / \pi = 8.31 \times 308 (7.36 \times 10^{-3} \times 10^6) / 24.3 = 7.75 \times 10^5$$

$$\text{由 } A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \frac{1}{V_1 \rho_2^2} = 0 \quad \text{即} \quad \frac{1}{2} - \chi_1 = 0$$

$$\therefore \chi_1 = \frac{1}{2}$$

$$\chi_1 = \frac{\overline{V}_1 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$$

由

$$\text{从手册查到 } \delta_1 = 16.7 (\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}) \text{ 和 } \overline{V}_1 = 108 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\therefore \delta_2 = \delta_1 - \left(\frac{RT \chi_1}{\overline{V}_1} \right)^{1/2} = 16.7 - \left(\frac{8.31 \times 308 \times 0.5}{108} \right)^{1/2}$$

$$= 13.3 (\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2})$$

文献值为 $17.5 (\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2})$ 。

11 用平衡溶胀法测定硫化天然胶的交联度，得到如下的实验数据：橡胶试样重为 $W_p = 2.034 \times 10^{-3} \text{ kg}$ ，在 298K 恒温水浴中于苯里浸泡 7—10d，达到溶胀平衡后称重 $W_p + W_s = 10.023 \times 10^{-3} \text{ kg}$ ，从手册查到 298K 苯的密度 $\rho_s = 0.868 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，摩尔体积 $\bar{V}_1 = 89.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，天然橡胶密度 $\rho_p = 0.9971 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，天然橡胶与苯的相互作用参数 $\chi_1 = 0.437$ ，由以上数据求交联分子量 (\bar{M}_c)。

解：

$$\phi_2 = \frac{V_p}{V_p + V_s} = \frac{W_p / \rho_p}{W_p / \rho_p + W_s / \rho_s}$$

$$= \frac{2.034 \times 10^{-3} / 997.1}{2.034 \times 10^{-3} / 997.1 + (10.023 - 2.034) \times 10^{-3} / 868}$$

$$= 0.1815$$

在

$$\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 + \frac{\rho_2 \bar{V}_1}{\bar{M}_c} \phi_2^{1/3} = 0$$

式中由于 ϕ_2 很小，可略去 $\ln(1 - \phi_2)$ 展开式中的高次项，

$$\therefore \bar{M}_c \approx \left(\frac{\rho_2 \bar{V}_1}{\frac{1}{2} - \chi_1} \right) \phi_2^{-5/3} = \frac{997.1 \times 89.3 \times 10^{-6}}{10^{-3} (\frac{1}{2} - 0.437)} (0.1815)^{-5/3}$$

$$= 24,180$$

12 写出三个判别溶剂优劣的参数；并讨论它们分别取何值时，该溶剂分别为聚合物的良溶剂、不良溶剂、溶剂；高分子在上述三种溶液中的热力学特征以及形态又如何？

解：

$A_2 > 0, \chi_1 < \frac{1}{2}, a > 1$ 为良溶剂，此时 $\Delta H_m < 0, \Delta G_m < 0$ ，溶解能自发进行，高分子链在溶液中扩张伸展；

$A_2 < 0, \chi_1 > \frac{1}{2}, a < 1$ 为不良溶剂，此时 $\Delta H_m > 0$ ，溶液发生相分离，高分子在溶液中紧缩沉淀；

$A_2 = 0, \chi_1 = \frac{1}{2}, a = 1$ 为溶剂，此时与理想溶液的偏差消失，高分子链不胀不缩，处于一种自然状态。

第四、五章 高聚物的分子量及分子量分布

1 已知某聚合物的特性粘度与分子量符合 $\eta = 0.03 M^{0.5}$ 式，并有 $M_1 = 10^4$ 和 $M_2 = 10^5$ 两单分散级分。现将两种级分混合，欲分别获得 $\bar{M}_n = 55,000$ 和 $\bar{M}_w = 55,000$ 及 $\bar{M}_\eta = 55,000$ 的三种试样。试求每种试样中两个级分的重量分数应取多少？

解：设需 10^4 级分的重量分数为 w_x ，则 10^5 级分的重量分数为 $1 - w_x$

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}}$$

第一种试样：

$$55000 = \frac{1}{\frac{W_x}{10^4} + \frac{1-W_x}{10^5}}$$

即

$$\therefore W_{(x=10^4)} = W_x \approx 0.09, W_{(x=10^5)} = 0.91$$

$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i$$

第二种试样：

$$\text{即 } 55000 = W_x \cdot 10^4 + (1-W_x) \cdot 10^5$$

$$\therefore W_x = 0.5, \text{ 即 } 10^4 \text{ 与 } 10^5 \text{ 各取一半重量。}$$

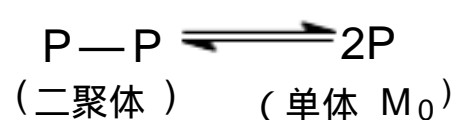
$$\overline{M}_\eta = \left(\sum_i W_i M_i^a \right)^{\frac{1}{a}}$$

第三种试样：

$$\text{即 } 55000 = [W_x \cdot 10^{4 \times 0.5} + (1-W_x) \cdot 10^{5 \times 0.5}]^2$$

$$\therefore W_{(x=10^4)} = 0.35, W_{(x=10^5)} = 0.65$$

2 有一个二聚的蛋白质，它是一个有 20% 解离成单体的平衡体系，当此体系的数均分子量 80 000 时，求它的单体分子量 (M_0) 和平衡体系的重均分子量 (\overline{M}_w) 各为多少？
解：



$\overline{M}_n = 80,000$ 由 M_0 和 $2M_0$ 组成，

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad \text{即} \quad 80,000 = \frac{\frac{0.2}{M_0} \cdot M_0 + \frac{0.8}{2M_0} \cdot 2M_0}{\frac{0.2}{M_0} + \frac{0.8}{2M_0}}$$

$$\therefore M_0 = 48,000$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\frac{0.2}{M_0} \cdot M_0^2 + \frac{0.8}{2M_0} \cdot (2M_0)^2}{\frac{0.2}{M_0} \cdot M_0 + \frac{0.8}{2M_0} \cdot 2M_0}$$

由

$$= \frac{0.2 \times 48,000 + 0.8 \times 2 \times 48,000}{0.2 + 0.8} = 86,400$$

3 将分子量分别为 10^5 和 10^4 的同种聚合物的两个级分混合时，试求：

(1) 10g 分子量为 10^4 的级分与 1g 分子量为 10^5 的级分相混合时，计算 \overline{M}_n 、 \overline{M}_w 、 \overline{M}_z ；

- (2) 10g 分子量为 10^5 的级分与 1g 分子量为 10^4 的级分相混合时, 计算 \overline{M}_n 、 \overline{M}_w 、 \overline{M}_z ;
 (3) 比较上述两种计算结果, 可得出什么结论?

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{10/11}{10^4} + \frac{1/11}{10^5}} = 10,890$$

解: (1)

$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i = \frac{10}{11} \times 10^4 + \frac{1}{11} \times 10^5 = 18,180$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{10 \times 10^8 + 1 \times 10^{10}}{10 \times 10^4 + 1 \times 10^5} = 55,000$$

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{10/11}{10^5} + \frac{1/11}{10^4}} = 55,000$$

(2)

$$\overline{M}_w = \sum_i W_i M_i = \frac{10}{11} \times 10^5 + \frac{1}{11} \times 10^4 = 91,820$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i W_i M_i^2}{\sum_i W_i M_i} = \frac{10 \times 10^{10} + 1 \times 10^8}{10 \times 10^5 + 1 \times 10^4} = 99,110$$

(3) 第一种混合物试样的分散性:

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1.67, \text{ 或 } \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} = 3.03$$

第二种混合物试样的分散性:

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1.67, \text{ 或 } \frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} = 1.08$$

可见分子量小的级分对 \overline{M}_n 影响大; 分子量大的级分对 \overline{M}_w 和 \overline{M}_z 影响大。

4 今有下列四种聚合物试样:

- (1) 分子量为 2×10^3 的环氧树脂;
- (2) 分子量为 2×10^4 的聚丙烯腈;
- (3) 分子量为 2×10^5 的聚苯乙烯;
- (4) 分子量为 2×10^6 的天然橡胶;

欲测知其平均分子量, 试分别指出每种试样可采用的最适当的方法 (至少两种) 和所测得的平均分子量的统计意义。

解: (1) 端基分析法 (\overline{M}_n), VPO 法 (\overline{M}_n);

(2) 粘度法 (\overline{M}_η), 光散射法 (\overline{M}_w);

(3) 粘度法 (\overline{M}_η), 光散射法 (\overline{M}_w);

(4) 膜渗透法 (\overline{M}_n), 粘度法 (\overline{M}_η)。

5 如果某聚合物反应在恒定的引发速率和恒定的链增长速率下进行，并且聚合过程无链终止。试求聚合产物的 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 比为多大？

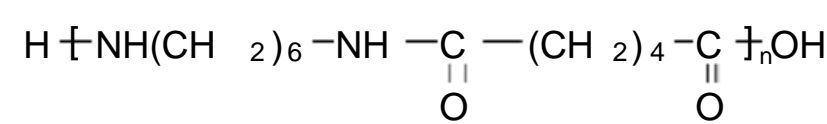
解：由定义

$$\overline{M}_n = \frac{\int_0^\infty N(M) M dM}{\int_0^\infty N(M) dM} \quad \text{和} \quad \overline{M}_w = \frac{\int_0^\infty N(M) M^2 dM}{\int_0^\infty N(M) M dM}$$

由题意并假定 N 为常数，则上二式积分是

$$\overline{M}_n = \frac{M^2 / 2}{M} = \frac{M}{2}, \quad \overline{M}_w = \frac{M^3 / 3}{M^2 / 2} = \frac{2}{3} M, \quad \therefore \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{4}{3} = 1.33$$

6 今有 A、B 两种尼龙试样，用端基滴定法测其分子量。两种试样的重量均为 0.311g，以 0.0259mol dm⁻³ KOH 标准溶液滴定时，耗用碱液的体积均为 0.38ml。（1）若 A 试样结构为：

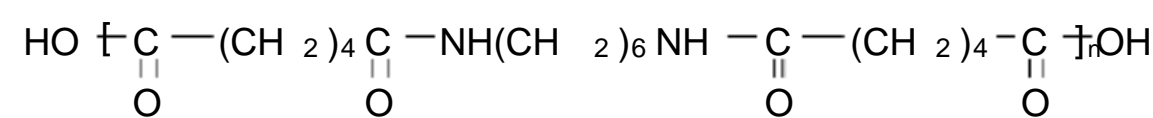


其数均分子量为多少？（2）若测知试样 B 的数均分子量为 6.38 × 10⁴，则 B 试样的分子结构特征如何？（3）推测两种尼龙试样的合成条件有何不同？

$$\overline{M}_{n(A)} = \frac{ZW}{N_a} = \frac{1 \times 0.3111 \times 10^3}{0.0259 \times 0.38} = 31,610$$

解：（1）

（2）由题意 $\overline{M}_{n(B)} \approx 2\overline{M}_{n(A)}$ ，可见 $Z = 2$ ，则 B 结构为



（3）合成 A 为二元酸与二元胺等当量反应； B 为二元酸过量。

7 聚异丁烯-环己烷体系于 298K 时，测得不同浓度下的渗透压数据如下：

10 ⁻² C(kg m ⁻³)	20.4	20.0	15.0	10.2	10.0	7.6	5.1
(Pa)	1060	1037	561.	251.	237.	141.	67.6
			5	9	2	1	

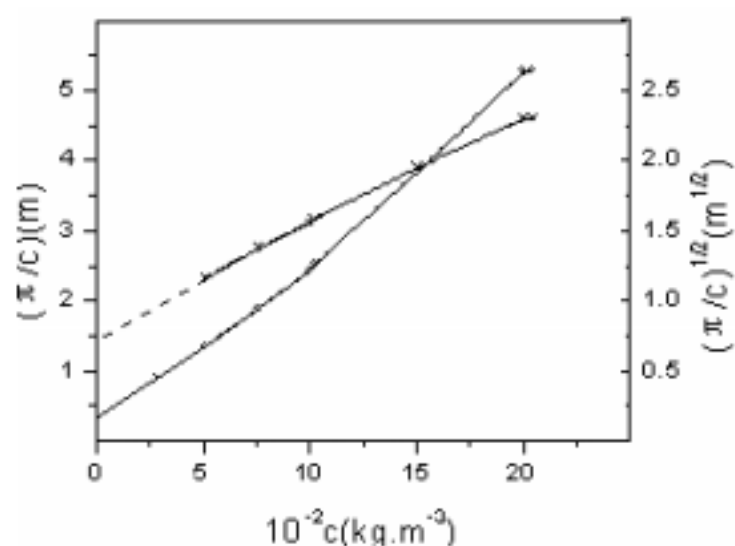
(1) 试用 $(\pi/c)-c$ 与 $(\pi/c)^{1/2}-c$ 两种作图法分别求出，并比哪种图形的线性好，为什么？

(2) 试由曲线的线性部分斜率求出 A_2 和 A_3 。

解：计算 (π/c) 与 $(\pi/c)^{1/2}$ 的值：

(π/c)(m)	5.30	5.29	3.82	2.52	2.42	1.89	1.35
(π/c) ^{1/2} (m ^{1/2})	2.30	2.300	1.95	1.58	1.55	1.37	1.16
	0		4	7	5	6	3

分别作出 $(\pi/c)-c$ 与 $(\pi/c)^{1/2}-c$ 图，如下所示：



在 $(\pi/c)-c$ 曲线上，截距 $(\pi/c)_0 = \frac{RT}{M_n} \approx 0.3m$

斜率 $RTA_2 = 0.2(m^4 \cdot kg^{-1})$

$$\therefore \overline{M}_n = \frac{8.31 \times 298}{0.3 \times 9.8 \times 10^{-3}} = 814,700$$

$$A_2 = \frac{(\pi/c)_c}{RT} = \frac{0.2 \times 9.8}{8.31 \times 298} = 7.9 \times 10^{-4} (cm^3 \cdot mol \cdot g^{-2})$$

在 $(\pi/c)^{1/2}-c$ 曲线上，截距 $(\pi/c)_0^{1/2} = \left(\frac{RT}{M_n} \right)^{1/2} \approx 0.7m$

斜率 $(RT)^{1/2} \frac{\Gamma_2}{2} \approx 0.08(m^{7/2} \cdot kg^{-1})$

$$\therefore \overline{M}_n = \frac{RT}{0.7^2} = \frac{8.31 \times 298}{0.7^2 \times 9.8 \times 10^{-3}} = 515,700$$

$$A_2 = \frac{2 \times \text{斜率}}{(RT \overline{M}_n)^{1/2}} = \frac{2 \times 0.08 \times 10^6}{(8.31 \times \frac{1}{9.8} \times 298 \times 515700 \times 10^{-3})^{1/2} \times 10^6} = 4.43 \times 10^{-4} (cm^3 \cdot mol \cdot g^{-2})$$

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{\Gamma_3}{\overline{M}_n} = \frac{\frac{1}{4} \Gamma_2^2}{\overline{M}_n} = \frac{\frac{1}{4} A_2^2 \overline{M}_n^2}{\overline{M}_n} = \frac{1}{4} A_2^2 \overline{M}_n \\ &= \frac{1}{4} (4.43 \times 10^{-4})^2 \times 515700 = 2.53 \times 10^{-2} (cm^6 \cdot mol \cdot g^{-3}) \end{aligned}$$

8 将聚苯乙烯溶于甲苯配成浓度为 $4.98 \times 10^{-1} kg \cdot m^{-3}$ 的溶液，于 298K 测得其流出粘度为 $9.7 \times 10^{-4} Pa \cdot s$ ，在相同条件下甲苯的流出粘度为 $5.6 \times 10^{-4} Pa \cdot s$ ，

(1) 用一点法计算特性粘度 $[\eta]$ ；

(2) 若已知 $[\eta] = 1.7 \times 10^{-4} M^{0.69}$ 和 $\phi = 2.1 \times 10^{21} mol^{-1}$ ，试计算 PS 的平均分子量 (\overline{M}_n) 和平均聚合度 (\overline{X}_n)。

(3) 求 PS 在此条件下的均方末端距 $\overline{h^2}$ 。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{9.7 \times 10^{-4}}{5.6 \times 10^{-4}} = 1.73$$

解：(1)

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = 0.73$$

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2}}{c} = \frac{[2(0.73 - \ln 1.73)]^{1/2}}{4.98 \times 10^{-1}} = 1.21(\text{dl} \cdot \text{g}^{-1})$$

$$(2) \quad \overline{M}_\eta = \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{1/a} = \left(\frac{1.21}{1.7 \times 10^{-4}}\right)^{1/0.69} = 3.83 \times 10^5$$

$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_\eta}{M_0} = \frac{3.83 \times 10^5}{104} = 3682$$

$$(3) \text{ 由 } [\eta] = \phi \frac{(\overline{h}^2)^{3/2}}{M}$$

$$\therefore (\overline{h}^2)^{1/2} = \left(\frac{[\eta]M}{\phi}\right)^{1/3} = \left(\frac{1.21 \times 3.83 \times 10^5}{2.1 \times 10^{21}}\right)^{1/3}$$

$$= 6.02 \times 10^{-10}(\text{nm})$$

9 聚苯乙烯于 333.0K 环己烷溶剂中 (条件) 测得其特性粘度 $[\eta]_\theta = 0.40 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$, 而在甲苯中同样温度下测定的特性粘度 $[\eta] = 0.84 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$, 并知在此条件下, $K = 1.15 \times 10^{-4}$, $a = 0.72$, 试求 :

- (1) 此聚苯乙烯的平均分子量 \overline{M}_η ;
 (2) 聚苯乙烯在甲苯中的一维溶胀因子 a ;
 (3) 此聚苯乙烯的无扰尺寸 $(\overline{h}_0^2)^{1/2}$ 。

解 : (1)

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{[\eta]}{K}\right)^{1/a} = \left(\frac{0.84}{1.15 \times 10^{-4}}\right)^{1/0.72} = 2.32 \times 10^5$$

(2)

$$a = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta}\right)^{1/3} = \left(\frac{0.84}{0.40}\right)^{1/3} = 1.28$$

(3)

$$(\overline{h}_0^2)^{1/2} = \left(\frac{[\eta]_\theta M}{\phi}\right)^{1/3} = \left(\frac{0.40 \times 2.32 \times 10^5}{2.1 \times 10^{21}}\right)^{1/3}$$

$$= 3.54 \times 10^{-10}(\text{m}) = 35.4(\text{nm})$$

10 已知聚苯乙烯试样在丁酮溶液中的分子尺寸, 若以苯为标准 () 进行光散射测定。数据如下 :

$10^3 c(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.7	1.4	2.2	2.9
I_{90} (相对标度)	24	37	46	52

若已知丁酮的折光指数 $n_0 = 1.3761$, 溶液的折光指数增量 $d_n/d_c = 0.230 \times 10^{-3}(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$, 光源的波长 $\lambda = 436 \text{ nm}$ 。试由以上数据计算 \overline{M}_w 和 A_2 。

$$\frac{K_c}{2R_{90}} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2c$$

解 : 由

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_A} n_0^2 \left(\frac{d_n}{d_c}\right)^2 = \frac{4\pi^2 \times 1.376^2}{(436 \times 10^{-9})^4 \cdot 6.02 \times 10^{23}} (0.230 \times 10^{-3})^2$$

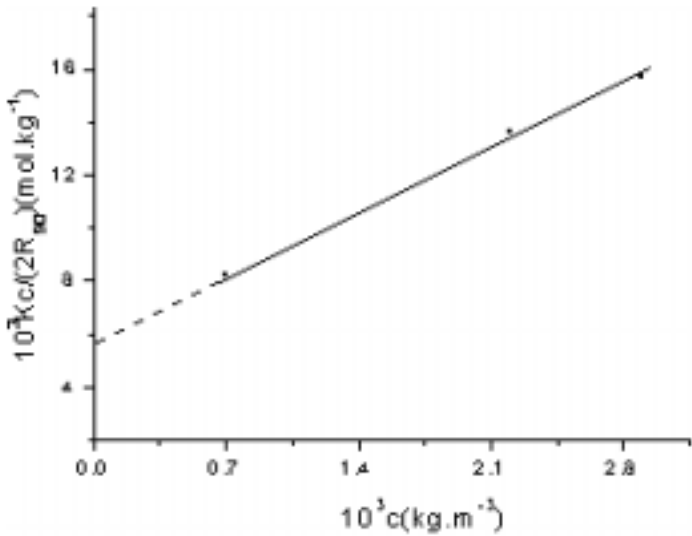
$$= 1.818 \times 10^{-4} (\text{m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{kg}^{-2})$$

$$R_{90} = \frac{I_{90}}{I_{90(\text{苯})}} \cdot R_{90(\text{苯})} = \frac{I_{90}}{15} \cdot 4.85 \times 10^{-3} = 3.23 \times 10^{-4} I_{90}$$

计算各个浓度下的 R_{90} 和 $Kc/2R_{90}$ 值：

$10^3 R_{90}(\text{m}^{-1})$	7.76	11.95	14.86	16.8
$10^3 Kc/(2R_{90})(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	8.2	10.6	13.6	15.7

作 $Kc/(2R_{90})$ - c 关系图。



由曲线的截距 $= 5.6 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$,

$$\therefore \overline{M}_w = \frac{10^3}{5.6 \times 10^{-3}} = 1.78 \times 10^5$$

由曲线的斜率 $= 3.5 \times 10^{-3}$,

$$\therefore A_2 = \frac{3.5 \times 10^{-3}}{2} = 1.75 \times 10^{-3} (\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2})$$

11 血红蛋白在水中的沉降系数与扩散系数，校正到 293K 下的值分别为 $4.41 \times 10^{-13} \text{s}$ 和 $6.3 \times 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，在 293K 时的比容为 $0.749 \times 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ，水的密度为 $0.998 \times 10^3 \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试求此血红蛋白的分子量；若血红蛋白每 17kg 才含 10^{-3}kg 铁，则每个血红蛋白分子含多少个铁原子？

解：

$$M = \frac{RTS}{D(1 - v_p \cdot \rho)}$$

$$= \frac{8.31 \times 293 \times 4.41 \times 10^{-13} \times 10^3}{6.3 \times 10^{-7} (1 - 0.749 \times 10^{-3} \times 0.998 \times 10^3)}$$

$$= 6.56$$

$$\text{Fe} = \frac{6.56 \times 10^{-3}}{17} = 3.86 \times 10^{-4} (\text{原子 Fe} / \text{分子})$$

12 已知某生物高分子在 293 K 的给定溶剂中 (粘度 $\eta_0 = 3.22 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 为球状分子。用该聚合物重量 1g , 容积为 10^{-6} m^3 , 测得其扩散系数为 $8.00 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。求此聚合物的分子量。

解：设高分子的比容 $=V$, 球状分子的半径 $=R$, 则

$$\overline{M} = \frac{4}{3} \pi R^3 N_A / V$$

式中

$$V = \frac{10^{-6}}{10^{-3}} = 10^{-3} (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$$

由 Einstein 定律：

$$D = \frac{kT}{f}$$

k 为 Boltzmann 常数； D、 f 分别为扩散系数和摩擦系数。

由 Stock 定律：

$$f = 6\pi\eta_0 R$$

η_0 为溶剂粘度。

$$\therefore R = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 293}{6\pi \times 3.22 \times 10^{-4} \times 8.00 \times 10^{-19}}$$

$$= 8.3 \times 10^{-10} (\text{m})$$

$$\therefore \overline{M} = \frac{4}{3} \pi R^3 N_A / V$$

$$= \frac{4}{3} \pi (8.3 \times 10^{-10})^3 \times 6.02 \times 10^{23} / 1 \times 10^{-3}$$

$$= 1456 (\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$$

第六章 高聚物的分子运动

$$f_M = f_\infty + \frac{A}{M_n}$$

1 假定聚合物的自由体积分数 (f) 的分子量依赖性为：

式中 A 为常数；下标 M 或 ∞ 分别指分子量为 M 或极大值时的自由体积分数。 由上式试导出

$$T_g = T_{g(\infty)} - \frac{K}{M}$$

玻璃化温度 (T_g) 与分子量的经验关系式

解：据自由体积理论，温度 T 时的自由体积分数为：

$$f_T = f_g + \alpha_f (T - T_g)$$

设 f_g (T_g 时的自由体积分数) 和 α_f (T_g 转变前后体积膨胀系数差) 均与分子量无关。同理，对于分子量分别为 M 和 ∞ 的则有：

$$f_M = f_g + \alpha_f (T - T_{g(M)})$$

$$f_\infty = f_g + \alpha_f (T - T_{g(\infty)})$$

代回原式：

$$f_g + \alpha_f (T - T_{g(M)}) = f_g + \alpha_f (T - T_{g(\infty)}) + \frac{\bar{A}}{M_n}$$

经整理后得：

$$T_{g(M)} = T_{g(\infty)} - \frac{\bar{A}}{\alpha_f} \cdot \frac{1}{M_n}$$

对于确定的聚合物，在一定温度下， $\alpha_f = \text{常数}$ ，并令 $\bar{A}/\alpha_f = K$ （常数），则得出：

$$T_g = T_{g(\infty)} - \frac{K}{M_n}$$

2 如果二元共聚物的自由体积分数是两组分自由体积分数的线形加和，试根据自由体积理论，导出共聚时对玻璃化温度影响的关系式：

$$W_2 = \frac{T_g - T_{g(1)}}{K(T_{g(2)} - T_g) + (T_g - T_{g(1)})}$$

式中， $K = \Delta\alpha_{f(2)} / \Delta\alpha_{f(1)}$ ，而 $\Delta\alpha_f = \alpha_r - \alpha_g$ ； W_2 为组分 2 的重量分数； T_g 、 $T_{g(1)}$ 和 $T_{g(2)}$ 分别为共聚物、均聚物 1 和均聚物 2 的玻璃化温度。

解：由自由体积理论： $f = f_g + \alpha_f (T - T_g)$

对组分 1： $f_1 = f_{g(1)} + \Delta\alpha_{f(1)} (T - T_{g(1)})$

组分 2： $f_2 = f_{g(2)} + \Delta\alpha_{f(2)} (T - T_{g(2)})$

因线形加和性，则共聚物有：

$$f = f_1\phi_1 + f_2\phi_2, \text{ 其中 } \phi_1 + \phi_2 = 1$$

将 f_1 和 f_2 分别代入上式得：

$$f = [f_{g(1)} + \Delta\alpha_{f(1)} (T - T_{g(1)})]\phi_1 + [f_{g(2)} + \Delta\alpha_{f(2)} (T - T_{g(2)})]\phi_2$$

由自由体积理论，当 $T = T_g$ 时有： $f = f_{g(1)} = f_{g(2)} = f_g$

则前式可化为：

$$f = f_g(\phi_1 + \phi_2) + \Delta\alpha_{f(1)}(T - T_{g(1)})(1 - \phi_2) + \Delta\alpha_{f(2)}(T - T_{g(2)})\phi_2$$

或写作：

$$f - f_g = 0 = \Delta\alpha_{f(1)}(T - T_{g(1)})(1 - \phi_2) + \Delta\alpha_{f(2)}(T - T_{g(2)})\phi_2$$

$$\therefore \phi_2 = \frac{T - T_{g(1)}}{(T_g - T_{g(1)}) - \frac{\Delta\alpha_{f(2)}}{\Delta\alpha_{f(1)}}(T_g - T_{g(2)})}$$

$$= \frac{T - T_{g(1)}}{(T_g - T_{g(1)}) + K(T_{g(2)} - T_g)}$$

设二组分的重量、密度和体积分别为 W_1 、 W_2 ， ρ_1 、 ρ_2 ， V_1 、 V_2 。

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \phi_2$$

则有：

而设 $\rho_2 \approx \rho$ （ ρ 为共聚物密度），则上式为：

$$\frac{\rho_2}{\rho} \cdot \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \phi_2 \quad \text{或} \quad \frac{W_2}{W_1 + W_2} = \bar{W}_2$$

即得：

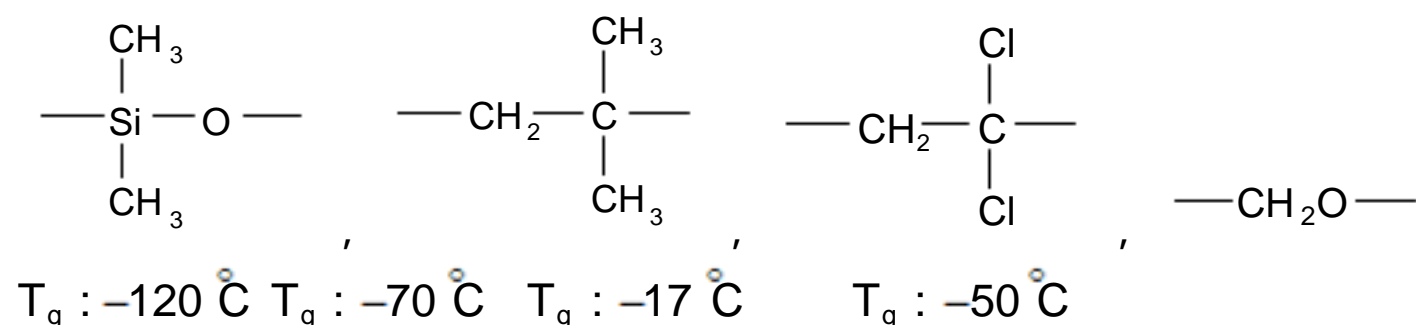
$$\overline{W_2} = \frac{T_g - T_{g(1)}}{(T_g - T_{g(1)}) + K(T_{g(2)} - T_g)}$$

$$T_g = \frac{T_{g(1)} + (KT_{g(2)} - T_{g(1)})\overline{W_2}}{1 + (K - 1)\overline{W_2}}$$

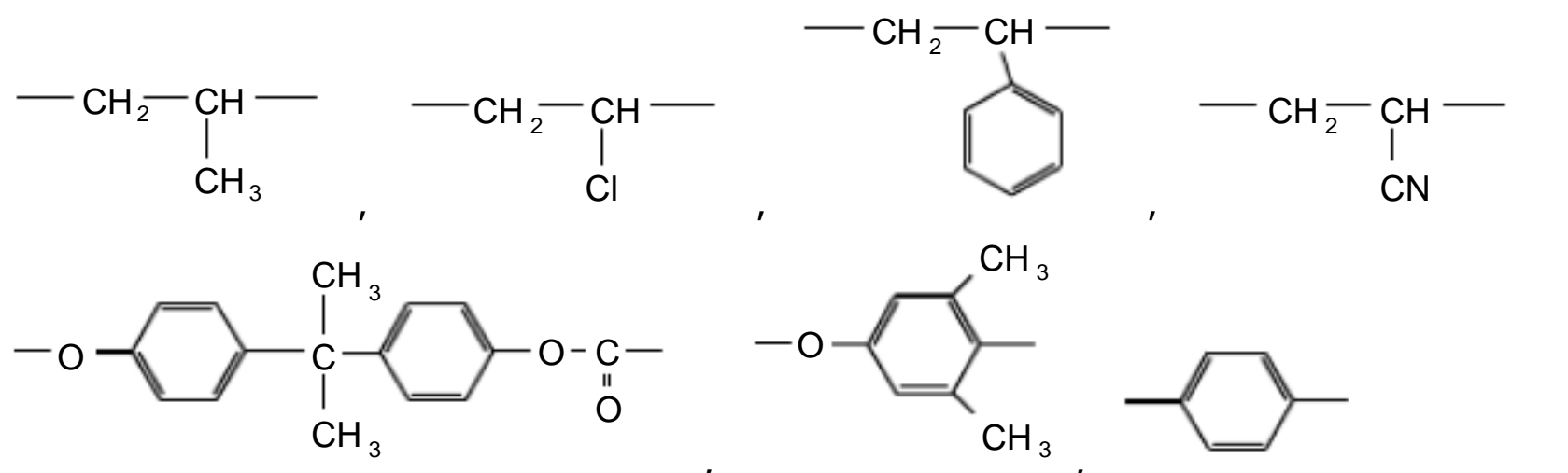
或

3

(1) 解释下列聚合物 T_g 温度高低次序的原因：



(2) 预计下列聚合物 T_g 温度高低的次序：



解：(1) 主要从链的柔顺性次序考虑，其次序是：

$\text{Si---O} > \text{C---O} > \text{C---C}$

聚甲醛和偏氯乙烯，因为链间分别有极性力（后者大于前者），所以 T_g 值均较聚异丁烯的高。

(2) 从侧基的极性和大分子主链上有芳杂环影响链的内旋转运动这两种因素考虑，上述几

种聚合物的 T_g 高低次序应是： $\text{PP} < \text{PVC} \approx \text{PS} < \text{PAN} < \text{PC} < \text{PPO} < \text{PB}$

4 指出下列聚合物力学转变图形的错误，并写出正确的答案来。

(1) 加外力后不同时间测定的形变 - 温度曲线 [图 a]

(2) 同一品种的聚合物，在晶态和非晶态时测定的形变 - 温度曲线 [图 b]

(3) 加入不同数量增塑剂的某种聚合物试样的形变 - 温度曲线 [图 c]

(缺图)

解：(1) 外力频率高者，应有较高的 T_g ，因此应将三条曲线的时间次序自左至右标为 t_1 、 t_2 、 t_3 ；

(2) 绝大多数聚合物的 $T_m > T_g$ ，因此应将图上的 T_m 曲线移至 T_g 曲线之后；

(3) 增塑剂量越大， T_g 温度越低。因此应将各曲线上标出的增塑剂量的次序全部颠倒过来，即自左至右依次为 40%、30%、10%、5%。

5 试判别在半晶态聚合物中，发生下列转变时，熵值如何改变？并解释其原因：

- (1) T_g 转变； (2) T_m 转变；
(3) 形成晶体； (4) 拉伸取向。

解：(1) T_g 转变时熵值增大，因链段运动使大分子链的构象数增加；

(2) T_m 转变时熵值增大，理由同 (1)；另外晶格破坏也使分子的混乱度增加；

(3) 形成晶体时熵值减小，因大分子链规整排列，构象数减少；

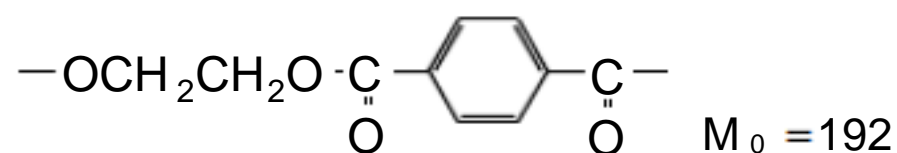
(4) 拉伸取向时熵值减小，理由同 (3)。

6 大分子链长对结晶聚合物熔点的影响，可用下式表示：

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^0} + \frac{2RM_0}{\Delta H_u M_n}$$

已知涤纶树脂的熔点 $T_m^0 = 540K$ ，摩尔单元融化热 $\Delta H_u = 24.33kJ \cdot mol^{-1}$ ，试预计涤纶树脂平均分子量从 12000 增大到 20000 时，其熔点升高多少？

解：



利用关系式

$$\frac{1}{T_{m(1)}} = \frac{1}{540} + \frac{2 \times 8.31 \times 192}{24330 \times 12000} = 1.862 \times 10^{-3}$$

$$\therefore T_{m(1)} = 537K$$

$$\frac{1}{T_{m(2)}} = \frac{1}{540} + \frac{2 \times 8.31 \times 192}{24330 \times 20000} = 1.857 \times 10^{-3}$$

$$\therefore T_{m(2)} = 539K$$

可见随着分子量增大， T_m 增高，但增高得不多。

7 绘图说明结晶聚合物与非晶相聚合物的力学状态与其分子量、温度的关系；说明对聚合物在加工和使用上有何影响？

“皮革态”

解：聚合物的力学状态随分子量和温度而变化的示意图如图 a 和 b。

(缺图)

“皮革态”使聚合物加工困难（因树脂流动性差），但赋予材料以韧性，使塑料在围内为韧性塑料，抗冲击性好。

$T_g - T_m$ 范

8 把下列各项排列成序：

- (1) PE、PVC、PVDC 结晶能力的大小；
(2) PA-6、PA-66、PA-1010 回潮率和抗张强度的大小；
(3) T_g 转变、 T_m 转变、 T_f 转变的活化能高低。

解：(1) 结晶能力：PE > PVDC > PVC

(2) 回潮率大小：PA-6 > PA-66 > PA-1010

抗张强度：PA-6 > PA-66 > PA-1010

(3) 转变能量高低： $E(T_f) > E(T_m) > E(T_g)$

9 下图为共聚和增塑对聚合物熔点和玻璃化温度的影响，试以分子运动观点来解释这种变化规律，并指出这些规律在选择塑料品种时有何参考价值？

解：增塑剂的存在，使大分子运动的自由体积增大，从而 T_g 降低；由于共聚作用破坏了晶格，使之易于熔化， T_m 降低明显。
例如做塑料雨衣使用的塑料，希望材料既要柔软又不产生很大的蠕变，这样可选用增塑的 PVC；而做塑料地板使用时，材料的蠕变对其使用并无多大妨碍，然而若能降低其熔点，增加其流动性，则对加工成型非常有利，为此常选用 VC-VA 共聚物。

10 在相同温度下，用旋转粘度计测得三种高分子流体在不同切变速率下的切变应力数据如下表。试做出切应力 (σ) — 切变速率 ($\dot{\gamma}$) 关系图，并判别它们各为何种类型流体？

$\dot{\gamma} (s^{-1})$	(Pa)		
	甲基硅油	PVC 增塑剂	聚丙烯酰胺
5.40	5.837	7.820	1.728
9.00	9.780	13.26	2.808
16.20	17.49	24.90	4.714
27.00	29.32	42.79	7.560
81.00	87.64	129.0	16.20

解：作出 $\sigma - \dot{\gamma}$ 关系图 ()，得
由图可见，PVC，增塑糊和甲基硅油的 $\sigma - \dot{\gamma}$ 为直线关系，近似 Newton 流体；聚丙烯酰胺的 $\sigma - \dot{\gamma}$ 为非线形关系，且在 $\sigma = K \dot{\gamma}^n$ 关系中，流动行为指数 $n < 1$ ，为假塑性体。

11 已知某种流体，其粘度 (η) 与切应力 (σ) 的关系为：

$$A\eta = \frac{1+B\sigma^n}{1+C\sigma^n}, \text{ 并符合 } \frac{d\dot{\gamma}}{dt} = m\sigma^n$$

式中， n 为流动行为指数； A 、 B 、 C 、 m 均为常数。若已知 $C > B$ ，问此流体属何种类型？

解：由于 $C > B$ 和 $m = \text{常数}$ ，当 $d\dot{\gamma}/dt$ 增大时，即 σ^n 增大，则原式中 $1+C\sigma^n > 1+B\sigma^n$ ， A 、 B 、 C 又为常数，所以 η 减小，这意味着流动行为指数 $n < 1$ ，故为假塑性流体。

12 实验测定不同分子量的天然橡胶的流动活化能分别为 25.08、40.13、53.50、53.9、54.3 kJ · mol⁻¹ (单元)，而单体异戊二烯的蒸发热为 25.08 kJ · mol⁻¹，试求：

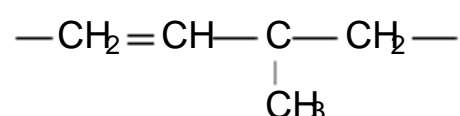
- (1) 上述五种情况下高分子流动时链段各为多长 (链段所含的碳原子数)？
(2) 天然橡胶大分子链段至少应包括几个链节？链段分子量约为多大？

解：已知烃类的流动活化能 (ΔE_η) 与蒸发热 (ΔH_v) 有如下关系式：

$$\Delta E_\eta = \beta \Delta H_v, \quad \beta = \frac{1}{3} - \frac{1}{4}$$

理论上若每个链节为独立运动单元时，则流动活化能应为

$\Delta E_{\eta} \approx \frac{1}{4} \times 25.08 = 6.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实际测定值 ΔE_{η} 分别是 25.08、40.13、53.50、53.90、54.30 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所以链节数分别是 4、6.4、8.5、8.6、8.65，可见独立运动的链段长度为 $8.5 \times 5 \approx 43$ 个碳原子。



异戊二烯结构单元

$M_0=67$ ，即链段分子量为 $8.5 \times 67 \approx 570$ 。

13 一种高分子材料在加工中劣化，其重均分子量由 1×10^6 降低至 8×10^5 。问这种高分子材料加工前后熔体粘度之比为多少？

解：由 Fox-Flory 经验方程

$$\log \eta_1 = A \log \bar{X}_{w(1)} - K(T)$$

$$\log \eta_2 = A \log \bar{X}_{w(2)} - K(T)$$

式中， η_1 、 η_2 分别为加工前后的熔体粘度， $\bar{X}_{w(1)}$ 、 $\bar{X}_{w(2)}$ 分别为加工前后高分子的重均聚合度； $K(T)$ 为常数，在此分子量范围内 $A=3.4$ ，

$$\therefore \log \frac{\eta_1}{\eta_2} = A \log \frac{\bar{X}_{w(1)}}{\bar{X}_{w(2)}} = A \log \frac{\bar{M}_{w(1)}}{\bar{M}_{w(2)}}$$

$$= 3.4 \log \frac{1 \times 10^6}{8 \times 10^5} = 0.3295$$

$$\therefore \eta_1 / \eta_2 = 2.14 \text{ (倍)}, \text{ 即加工前为加工后粘度的 } 2.14 \text{ 倍。}$$

14 设某种聚合物 ($T_g=320\text{K}$ ， $\rho_0=1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 在 400K 时测得其粘度为 $10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。今用足够量的丙二醇 ($T_g=160\text{K}$ ， $\rho_1=1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 充分溶胀，使聚合物的体积分数占溶胀体的 0.70。则此增塑聚合物在同一温度 (400K) 下的粘度为多大？设聚合物与增塑剂的自由体积有线性加和性。

解：设高分子体积分数为：

$$\phi_p = \frac{V_p}{V_p + V_d} = 0.7, \phi_d = 0.3$$

由自由体积理论 $f = f_g + \alpha_f (T - T_g)$ 则分别可以写出：

$$\text{纯聚合物 } f_p = 0.025 + \alpha_{fp} (T - T_{gp})$$

$$\text{丙二醇 } f_d = 0.025 + \alpha_{fd} (T - T_{gd})$$

下标 p 和 d 分别代表聚合物和增塑剂。

已知 $\alpha_{fp} = 4.8 \times 10^{-4} / \text{度}$ ， $\alpha_{fd} = 10^{-3} / \text{度}$ ， $\rho_0 \approx \rho_1 = 1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，根据自由体积线性加和性有：

$$\begin{aligned} f_T &= f_p \phi_p + f_d \phi_d \\ &= [0.025 + \alpha_{fp} (T - T_{gp})] \phi_p + [0.025 + \alpha_{fd} (T - T_{gd})] \phi_d \\ &= 0.025 \alpha_{fp} (T - T_{gp}) \phi_p + (T - T_{gd}) (1 - \phi_p) \alpha_{fd} \end{aligned}$$

设加丙二醇前后的粘度分别为 η_0 和 η_1 ，根据粘度与自由体积分数的 Doolittle 半经验公式：

$$\begin{aligned} \ln \frac{\rho_1^4 \eta_0}{\rho_0^4 \eta} &= \frac{1}{f_p} - \frac{1}{f_T} = \frac{f_T - f_p}{f_p f_T} \\ &= \{ (1 - \phi_p) [\alpha_{fd} (T - T_{gd}) - \alpha_{fp} (T - T_{gp})] \} / \\ &\{ [0.025 + \alpha_{fp} (T - T_{gp})] [0.025 + \alpha_{fp} (T - T_{gp}) \phi_p + \alpha_{fd} (T - T_{gd}) (1 - \phi_p)] \} \\ &= 7.05 \\ \therefore \ln \eta &= \ln 10^5 - 7.05 = 4.463 \\ \eta &= 86.74 \text{ Pa} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

15 已知 PE 和 PMMA 流动活化能 ΔE_η 分别为 $41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $192.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，PE 在 473K 时的粘度 $\eta_{(473)} = 91 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ；而 PMMA 在 513K 时的粘度 $\eta_{(513)} = 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。试求：

- (1) PE 在 483K 和 463K 时的粘度，PMMA 在 523K 和 503K 时的粘度；
- (2) 说明链结构对聚合物粘度的影响；
- (3) 说明温度对不同结构聚合物粘度的影响。

解：(1) 由文献查得 $T_{g(\text{PE})} = 193\text{K}$ ， $T_{g(\text{PMMA})} = 378\text{K}$ ，现求的粘度均在 $(T_g + 373) \text{ K}$ 以上，故用 Arrhenius 公式：

$$\begin{aligned} \eta &= A e^{\Delta E_\eta / RT} \quad \text{或} \quad 2.303 \log \frac{\eta_{T_1}}{\eta_{T_2}} = \frac{\Delta E_\eta}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \text{PE :} \quad 2.303 \log \frac{\eta_{(483)}}{91} &= \frac{41.8 \times 10^3}{8.31} \left(\frac{1}{483} - \frac{1}{473} \right) \\ \therefore \eta_{(483)} &= 71 \text{ Pa} \cdot \text{s} \\ 2.303 \log \frac{\eta_{(463)}}{91} &= \frac{41.8 \times 10^3}{8.31} \left(\frac{1}{463} - \frac{1}{473} \right) \\ \therefore \eta_{(463)} &= 114 \text{ Pa} \cdot \text{s} \\ \text{PMMA :} \quad 2.303 \log \frac{\eta_{(523)}}{200} &= \frac{192.3 \times 10^3}{8.31} \left(\frac{1}{523} - \frac{1}{513} \right) \\ \therefore \eta_{(523)} &= 84 \text{ Pa} \cdot \text{s} \\ 2.303 \log \frac{\eta_{(503)}}{200} &= \frac{192.3 \times 10^3}{8.31} \left(\frac{1}{503} - \frac{1}{513} \right) \\ \therefore \eta_{(503)} &= 490 \text{ Pa} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

- (2) 刚性链 (PMMA) 比柔性链 (PE) 的粘度大；
- (3) 刚性链的粘度比柔性链的粘度，受温度的影响大。

16 已知增塑 PVC 的 T_g 为 338K， T_f 为 418K，流动活化能 $\Delta E_\eta = 8.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，433K 时的粘度为 $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。求此增塑 PVC 在 338K 和 473K 时的粘度各为多大？

解：在 $T_g - T_g + 100^\circ \text{C}$ 范围内，用 WLF 经验方程计算，即

$$\log \frac{\eta_{433}}{\eta_{T_g}} = \frac{-17.44(433 - 338)}{51.6 + (433 - 338)} = -11.3015$$

$$\log \eta_{T_g} = \log 5 + 11.3015 = 12.004$$

$$\therefore \eta_{T_g} = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

又因为 $473\text{K} > T_g$, 故用 Arrhenius 公式计算, 即

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_a}{RT}}$$

$$\frac{\eta_{(473)}}{\eta_{(433)}} = \frac{\exp\left(\frac{8.31 \times 10^3}{8.31 \times 473}\right)}{\exp\left(\frac{8.31 \times 10^3}{8.31 \times 433}\right)} = 0.8226$$

或

$$\therefore \eta_{(473)} = 5 \times 0.8226 = 4.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

第七章 高聚物的力学性质

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

$$\text{解: } E = 2G(1 + \nu) = 2 \times 1.25 \times 10^9 (1 + 0.35) = 3.38 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

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

本体模量 (B) > 拉伸模量 (E) > 剪切模量 (G)

2 一种橡胶的剪切模量为 10^7 cm^{-2} , 试用 $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 表示时该模量的数值为多大?

$$\text{解: } G = 10^7 \times 0.1 = 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} (1 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} = 0.1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2})$$

$$G = \frac{10^6}{9.81 \times 10^4} = 10.2 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$$

3 试证明当形变较小而各向同性的材料, 在形变前后体积近似不变时, 其泊松比 $\nu = 1/2$, 并指出各种模量的极限值。

$$\text{解: 由题意, } \Delta V = 0, \text{ 或 } B = PV_0 / \Delta V = \infty$$

在 $E = 2G(1 + \nu) = 3B(1 - 2\nu)$ 中, 得

$$\frac{E}{3B} = (1 - 2\nu) = 0, \text{ 即 } \nu = \frac{1}{2} \text{ 和 } E = 3G$$

$$\text{故有 } \nu = 0 \sim \frac{1}{2}, \quad E = 2G \sim 3G, \\ B = E/3 \sim \infty, \quad G = E/2 \sim E/3.$$

4 边长为 $2 \times 10^{-2} \text{ m}$ 的粘弹立方体, 其剪切柔量与时间的关系为 $J(t) = [10^{-9} + t/10^7] \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$, 今要使它在 10^{-4} 、 10^{-2} 、 10^0 、 10^4 、 10^6 s 后各产生剪切形变为 $\Delta \gamma = 4 \times 10^{-3}$ 。试计算各需多重的砝码? (实验测定装置示意图见下)。(缺图)

解：由题意，剪切应变

$$\varepsilon_s = \frac{\Delta x}{D} = \frac{4 \times 10^{-3}}{0.02} = 0.2$$

由 $J(t) = [10^{-9} + t/10^7]$ ，当 $t=10^{-4}s$ 时，

$$J(t) = [10^{-9} + 10^{-4}/10^7] = 10^{-9} m^2 \cdot N^{-1}$$

$$\sigma_s = \frac{\varepsilon_s}{J(t)} = \frac{0.2}{10^{-9}} = 2 \times 10^8 N \cdot m^{-2}$$

$$\text{负荷 } F_s = \sigma_s \cdot A_0 = (2 \times 10^8)(0.02 \times 0.02) = 8 \times 10^4 N$$

$$\text{砝码重 } W = \frac{F_s}{g} = \frac{8 \times 10^4}{9.8} = 8.2 \times 10^3 kg$$

同样方法计算不同时间下的结果如下：

t(s)	10^{-4}	10^{-2}	10^0	10^4	10^6
J(t) ($m^2 \cdot N^{-1}$)	10^{-9}	2×10^{-9}	10^{-7}	10^{-3}	10^{-1}
$\sigma_s(N \cdot m^{-2})$	2×10^8	10^8	2×10^7	2×10^2	2×10
$F_s(N)$	8×10^4	4×10^4	8×10^2	8×10^{-2}	8×10^{-4}
W(kg)	8.2×10^3	4.1×10^3	82	8.2×10^{-3}	8.2×10^{-5}

5 图(a)至(d)为四种不同高分子材料拉伸时的应力-应变曲线。试分析这四种聚合物力学性能的特征、结构特点和使用范围。(缺图)

解：(a) 材料硬而韧，为极性或刚性高分子链，适做工程塑料；
(b) 材料软而韧，为硫化的弹性体，适做橡胶(或软 PVC)；
(c) 材料软而弱，为未硫化橡胶，无多大实际应用；
(d) 材料硬而强，可做硬塑料(如硬 PVC)。

6 有下列三种化学组成相同而结晶度不同的聚合物，试分别讨论它们在 T_g 温度以下或以上时，结晶度对应力-应变性能的影响：

- (a) 低结晶度 ($f_c=5\sim10\%$)；
- (b) 中等结晶度 ($f_c=20\sim60\%$)；
- (c) 高结晶度 ($f_c=70\sim90\%$)。

解：在 T_g 温度以下，结晶度越高，则 σ_B 越高和 ε_B 越低，模量越大脆性也越大；
在 T_g 温度以上时，仍有相似的规律，但总的变化趋势变小。结晶聚合物因各向异性， σ_B - ε_B 曲线的变化情况较为复杂。

7 指出下列力学实验曲线(图 a~d)的错误，并简述理由：(缺图)

- (a) 不同温度下测定的 PMMA 应力-应变曲线；
- (b) 不同应力速率下测定的 HDPE 应力-应变曲线
- (c) 不同应力速率和温度下测定的应力-应变曲线；
- (d) 取向聚合物在不同方向拉伸时的应力-应变曲线；

解：(a) 温度次序改为 $T_3>T_2>T_1$ ，温度越高，应力越小，应变越大；
(b) 应变速率的高低对调一下。应变速率越高，则应力越大，应变越小；

- (c) 表示应变速率和温度的箭头方向相反 . 升高温度或降低应变速率都使应力减小 ;
 (d) 曲线自上而下次序应为 方向、 未取向、 方向 . 聚合物取向的结果 , 使 取向方向的强度增大 , 而 取向方向的强度反而降低 .

8 用导出橡皮拉伸时状态方程的类似方法 , 导出简单剪切时应力 - 应变关系的方程 :

$\sigma = NKT \gamma$, 式中 $\gamma = \alpha - \frac{1}{\alpha}$ 为剪切应变 ; N 为单位体积的网链数 , α 为形变率 .
 解: 简单剪切应变示意图所示 . (缺图)

如图在两个方向受到剪切力 f_1 及 f_2 , 形变率 α_1 及 α_2 , 第三个方向上不受力 , $f_3 = 0$ 和 $\alpha_3 = 1$;

设为理想形变 $\Delta V = 0$, 开始时 $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 = 1$, 形变后 $\alpha_1 = \alpha$, $\alpha_2 = \frac{1}{\alpha}$, $\alpha_3 = 1$
 由橡皮贮能函数

$$W = \frac{1}{2} G (\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 - 3) = \frac{1}{2} G (\alpha^2 - 2 + \frac{1}{\alpha^2})$$

$$= \frac{1}{2} G (\alpha - \frac{1}{\alpha})^2$$

由题意 , 剪切应变 $\gamma = \alpha - \frac{1}{\alpha}$ 代入上式 , 得

$$W = \frac{1}{2} NKT \gamma^2 , \quad \sigma = \frac{\partial W}{\partial \gamma} = NKT \gamma$$

, 那么

9 一块硫化橡胶 , 在某种溶剂中溶胀后 , 聚合物的体积分数为 V_p . 试导出其应力 - 应变关系

$$\sigma = NKT V_p^{1/3} (\lambda - \frac{1}{\lambda^2})$$

为:

式中 , σ 为未溶胀时交联部分的张应力 ; N 为单位体积内的链段数 ; λ 为拉伸比 .
 解: 设一个体积单元的硫化橡胶 , 其溶胀和拉伸过程示意图

设: 硫化橡胶在溶剂中均匀溶胀 , 吸收 $n_1 V_1$ 体积的溶剂 , 即

$$1^3 + n_1 V_1 = \lambda_0^3 , \quad V_p = \frac{1^3}{\lambda_0^3} \quad \lambda_0 = (\frac{1}{V_p})^{1/3}$$

, 或

三个方向均匀溶胀的熵变为 :

$$\Delta S_1 = -\frac{1}{2} NK (3\lambda_0^2 - 3)$$

从未溶胀未拉伸 (初态) 到已溶胀已拉伸 (终态) 的总熵变是 :

$$\Delta S_0 = -\frac{1}{2} NK [(\lambda'_1)^2 + (\lambda'_2)^2 + (\lambda'_3)^2 - 3]$$

假定只溶胀未拉伸到已溶胀已拉伸的形变比为 :

$$\frac{\lambda'_1}{\lambda_0} = \lambda_1 , \quad \frac{\lambda'_2}{\lambda_0} = \lambda_2 , \quad \frac{\lambda'_3}{\lambda_0} = \lambda_3 ,$$

因此 , 溶胀橡胶拉伸过程的熵变为 :

$$\Delta S_1 - \Delta S_2 = \Delta S' = -\frac{1}{2} NK \lambda_0^2 (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

$$= -\frac{1}{2} NK V_p^{\frac{2}{3}} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

又设拉伸过程体积不变，即有 $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}$ 。同时考虑到应变前后体积是 λ_0^3 (而不是 1^3)，按照题意要计算相对于未溶胀时的张应力，则贮能函数应该为：

$$W = -T \Delta S' = \frac{1}{2} KT \frac{N}{\lambda_0^3} [\lambda_0^2 (\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3)]$$

$$= \frac{1}{2} NKT \frac{1}{\lambda_0} (\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3)$$

$$\therefore \sigma = \frac{\partial W}{\partial \lambda} = NKT V_p^{\frac{1}{3}} (\lambda - \frac{1}{\lambda^2})$$

10 300K 时将一块橡皮试样拉伸到长度为 0.254m，需要多大的力？设试样的起始长度为 0.102m，截面积为 $2.58 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ ，交联前数均分子量 $\overline{M}_n = 3 \times 10^4$ ，交联分子量 $\overline{M}_c = 6 \times 10^3$ ，密度 $_{(300K)} = 9 \times 10^2 \text{ kg m}^{-3}$ 。(将单位写成 kg cm^{-3})

$$\lambda = \frac{l}{l_0} = \frac{0.254}{0.102} = 2.5$$

解：由题意

$$N = \frac{\rho N_A}{M_c} (1 - \frac{\overline{M}_c}{\overline{M}_n}) = \frac{0.9 \times 6.02 \times 10^{23}}{6000} (1 - \frac{2 \times 6000}{3 \times 10^4})$$

$$= 5.42 \times 10^{19} (\text{cm}^{-3})$$

$$\therefore \sigma = NKT (\lambda - \frac{1}{\lambda^2})$$

$$= 5.42 \times 10^{19} \times 1.38 \times 10^{-16} \times 300 (2.5 - \frac{1}{2.5^2})$$

$$= 5.36 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$F = \sigma \cdot A_0 = 5.36 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2} \times 2.58 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 = 1.38 \text{ kg}$$

11 某交联橡胶试样于 298K 时，经物理测试得以下数据：

试片尺寸 $= 0.2 \times 1 \times 2.8 \text{ cm}^3$ ；

试片重量 $= 0.518 \text{ g}$ ；

试片被拉伸一倍时的拉力 $f = 2 \text{ kg}$ 。

试由以上数据求此橡胶的网链平均分子量。

解：由橡胶状态方程

$$\sigma = \frac{f}{A} = \frac{\rho RT}{M_c} (\lambda - \frac{1}{\lambda^2})$$

$$\rho = \frac{W}{V} = \frac{0.518 \times 10^{-3}}{0.2 \times 1 \times 2.8 \times 10^{-6}} = 925 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\lambda = 2, R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, T = 298 \text{ K}$$

$$\sigma = \frac{f}{A} = \frac{2}{0.2 \times 1 \times 10^{-4}} = 9.8 \times 10^5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\therefore \overline{M}_c = \frac{\rho RT}{\sigma} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

$$= \frac{925 \times 8.31 \times 298}{9.8 \times 10^5} \left(2 - \frac{1}{2^2} \right) = 4.09 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= \frac{4.09 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4090$$

相对分子量

12 已知丁苯橡胶未交联时数均分子量 $\overline{M}_n = 3 \times 10^4$ ，交联后当 $\overline{M}_c = 10^4$ 时，问在低拉伸速率下的杨氏模量为多大？又当 $\overline{M}_c = 5 \times 10^3$ 时杨氏模量为多大？设拉伸均在 298K 下进行，此时 SBR 的密度 $\rho = 9 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

$$\sigma = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(1 - \frac{2\overline{M}_c}{\overline{M}_n} \right)$$

解：由

$$E = \frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} = NKT \left(1 + \frac{1}{\lambda^3} \right)$$

拉伸(杨氏)模量

由题意低拉伸率下，即 $\lambda \rightarrow 1$

$$\text{即 } E_1 = \frac{3 \times 9 \times 10^2 \times 8.31 \times 298}{10^4 \times 9.8 \times 10^{-3}} \left(1 - \frac{2 \times 10^4}{3 \times 10^4} \right)$$

$$= 2.27 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$E_2 = \frac{3 \times 9 \times 10^2 \times 8.31 \times 298}{5 \times 10^3 \times 9.8 \times 10^{-3}} \left(1 - \frac{2 \times 5 \times 10^3}{3 \times 10^4} \right)$$

$$= 9.09 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$$

13 有一高分子弹性体，交联前分子量是 3×10^5 ，交联后的交联分子量是 5×10^3 ，试样尺寸为 $5.08 \times 1.27 \times 0.3175 (\text{cm}^3)$ 。现于 300K 时进行拉伸，此条件下试样密度为 $1 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，若拉伸比例 $\lambda = l/l_0 \leq 2$ 时服从橡胶弹性理论。试由以上数据，计算拉伸应力-应变关系，并绘制拉伸时的 $\sigma - \lambda$ 曲线。

$$\frac{f}{A_0} = \sigma = \frac{\rho RT}{\overline{M}_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(1 - \frac{2\overline{M}_c}{\overline{M}_n} \right)$$

解：由

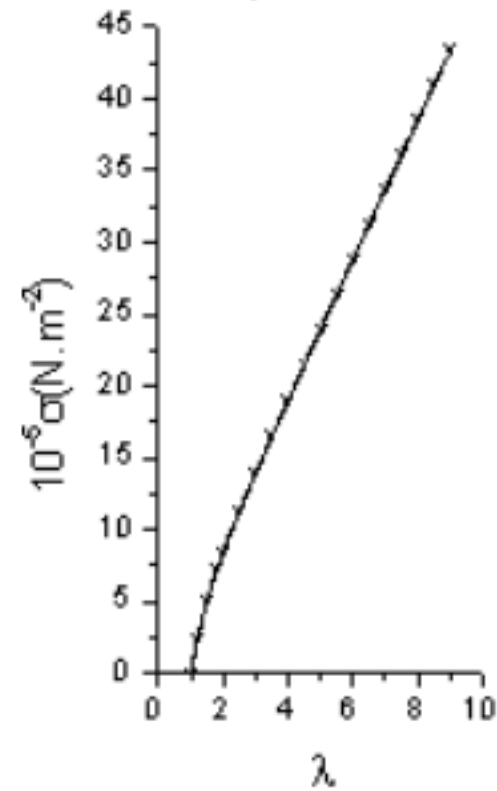
$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{l}{l_0} - 1 = \lambda - 1$$

和

$$\text{已知 } A_0 = 1.27 \times 0.3175 = 0.403 \text{ cm}^2 = 4.03 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

计算 σ 和 ε ，结果列于下表，用表中数据绘制 $\sigma - \lambda$ 曲线，如图所示。

拉伸比 λ	应变 ε (%)	应力 $10^{-5}\sigma$ (N m^{-2})	拉伸力 f (N)
1	0	0	0
1.2	0.2	2.44	9.83
1.5	0.5	5.09	20.51
1.8	0.8	7.19	28.97
2.0	1.0	8.44	34.00
2.5	1.5	11.28	45.47
3.0	2.0	13.93	56.13
3.5	2.5	16.48	66.41
4.0	3.0	18.98	76.51
4.5	3.5	21.46	86.49
5.0	4.0	23.91	96.38
5.5	4.5	26.36	106.2
6.0	5.0	28.79	116.0
6.5	5.5	31.22	125.8
7.0	6.0	33.65	135.6
7.5	6.5	36.07	145.4
8.0	7.0	38.49	155.1
8.5	7.5	40.91	164.9
9.0	8.0	43.34	174.6



某高分子弹性体的 $\sigma - \lambda$ 曲线

14 某聚合物的蠕变行为可近似用下式表示：

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty}(1 - e^{-t/\tau})$$

若已知平衡应变值为 600%，而应变开始半小时后可达到 300%。试求：

- (1) 聚合物的蠕变推迟时间；
- (2) 应变量达到 400% 时所需要的时间。

解：由 $\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty}(1 - e^{-t/\tau})$

(1)
$$\tau = \frac{-t}{\ln(1 - \varepsilon(t) / \varepsilon_{\infty})} = \frac{-30 \times 60}{\ln(1 - 3/6)} = 2596 \text{ s} (43.3 \text{ min})$$

$$(2) \quad t = -\tau \ln(1 - \varepsilon(t) / \varepsilon_{\infty}) = -2596 \ln \frac{2}{6} = 2852 \text{s} (47.5 \text{ min})$$

15 负荷为 $9.8 \times 10^4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 的应力，作用于一个聚合物，体系引起的形变以及除去外力后应变的恢复曲线如图所示。试用两种方法求出该聚合物的表观本体粘度。

解：

解法一 由 $\varepsilon_3 = \frac{\sigma}{\eta} t$

$$\therefore \eta = \frac{\sigma t}{\varepsilon_3} = \frac{(9.8 \times 10^4)(740 \times 60)}{0.8} = 5.4 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

解法二 由图 $\tan \alpha = \frac{\varepsilon_3}{t_2 - t_1} = \frac{\sigma}{\eta}$

$$\therefore \eta = \frac{\sigma}{\tan \alpha} = \frac{9.8 \times 10^4}{0.8 / (740 - 0) \times 60} = 5.4 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

16 试推导 Maxwell 模型的应力-应变方程为：

$$\sigma = K \eta [1 - \exp(-E \sigma / K \eta)]$$

其中 $K = d\varepsilon / dt$ 。

解：Maxwell 模型如图所示。(缺图)

应力： $\sigma_e = \sigma_v = \sigma$

应变： $\varepsilon_e = \varepsilon_v = \varepsilon$ ，或 $\frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\eta} t = \varepsilon$

$$\therefore \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1)$$

设拉伸速度 $\frac{d\varepsilon}{dt} = K$ (常数)，上式改为

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} E = EK \quad (2)$$

当 $EK = 0$ 时，式 (2) 的齐次解为：

$$\sigma = A \exp[(-E / \eta)t] \quad , \quad A \text{ 为常数应力} ;$$

当 $\sigma = B$ (常数) 时，式 (2) 的特解为：

$$\frac{EB}{\eta} = EK \quad , \quad \text{或} \quad B = \eta K$$

故式 (2) 的全解 (齐次解 + 特解) 是：

$$\sigma = A \exp[(-E / \eta)t] + K \eta \quad (3)$$

因为 $t=0$ 时， $\sigma = 0$ ，上式

$$0 = A + K \eta \quad , \quad \text{或} \quad A = -K \eta$$

由前 $\frac{d\varepsilon}{dt} = K$, 得 $t = \varepsilon / K$, 将 A 和 t 值同时代入式 (3) ,
 即得: $\sigma = -K\eta e^{-(E/\eta)t} + K\eta = K\eta[1 - e^{-E\varepsilon/\eta}]$

17 一种硫化橡胶外加力下进行蠕变, 当外力作用的时间, 与橡胶的松弛时间近似相等时, 形变达到 1.264%。已知该橡胶的弹性模量为 $10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 本体粘度为 $5 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。并假定在蠕变中忽略了普弹和塑性形变。求此橡胶所受的最大应力为多少?

解: 由题意 $\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} (1 - e^{-t/\tau})$
 式中 $\tau = \frac{\eta}{E} = \frac{5 \times 10^8}{10^8} = 5 \text{ s}$
 $\therefore \sigma_0 = \frac{\varepsilon(t)E}{1 - e^{-1}} = \frac{1.264 \times 10^{-2}}{1 - 0.368} = 2 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

18 有一个粘弹体, 已知其 η (高弹) 和 E (高弹) 分别为 $5 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 $10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 当原始应力为 $10 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 时求:

- (1) 达到松弛时间的残余应力为多少? 松弛 10 秒钟时的残余应力为多少?
 (2) 当起始应力为 $10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, 到松弛时间的形变率为多少? 最大平衡形变率为多少?

解: (1) 松弛时间 $\tau = \frac{\eta}{E} = \frac{5 \times 10^8}{10^8} = 5 \text{ s}$
 据 Maxwell 模型表达式, 当 $t = \tau = 5 \text{ s}$ 时,
 $\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} = \sigma_0 e^{-1} = 10 \times 0.368 = 3.68 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$
 而当 $t = 10 \text{ s}$ 时,
 $\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} = \sigma_0 e^{-2} = 1.35 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

(2) 由 Voigt-Kelvin 模型表达式:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{\infty} (1 - e^{-t/\tau}) = \frac{\sigma_0}{E(\text{高弹})} (1 - e^{-t/\tau})$$

当 $\sigma_0 = 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $t = \tau = 5 \text{ s}$ 时,

$$\varepsilon(t) = \frac{10^9}{10^8} (1 - e^{-1}) = 6.32$$

当 $t \gg \tau$ 时最大平衡形变率为:

$$\varepsilon_{\infty} = \frac{\sigma_0}{E(\text{高弹})} = \frac{10^9}{10^8} = 10$$

若令原试样长 $l_0 = 10 \text{ cm}$, 则由 $\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$, 或 $l = \varepsilon l_0 + l_0$

所以分别有

$$l(5 \text{ s}) = 6.23 \times 10 + 10 = 72.3 \text{ cm}$$

$$l(t \rightarrow \infty) = 10 \times 10 + 10 = 110 \text{ cm}$$

19 聚苯乙烯在同样的应力下进行蠕变，求在 423K 时比 393K 或 378K 的蠕变应答值快多少？已知聚苯乙烯的玻璃化温度为 358K.

$$\log a_T = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

解：由 WLF 方程：

$$\log a_{(393)} = \frac{-17.44(393 - 358)}{51.6 + (393 - 358)} = -7.0485$$

$$\therefore a_{(393)} = 8.94 \times 10^{-8}$$

$$\log a_{(378)} = \frac{-17.44(378 - 358)}{51.6 + (378 - 358)} = -4.8715$$

$$\therefore a_{(378)} = 1.33 \times 10^{-5}$$

$$\log a_{(423)} = \frac{-17.44(423 - 358)}{51.6 + (423 - 358)} = -9.7221$$

$$\therefore a_{(423)} = 1.89 \times 10^{-10}$$

由 $a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)}$

$$\therefore \frac{\tau(423)}{\tau(393)} = \frac{1.89 \times 10^{-10} \tau(T_g)}{8.94 \times 10^{-8} \tau(T_g)} = 2.12 \times 10^{-3}, \text{ 即快了近 } 500 \text{ 倍}$$

$$\frac{\tau(423)}{\tau(378)} = \frac{1.89 \times 10^{-10} \tau(T_g)}{1.33 \times 10^{-5} \tau(T_g)} = 1.43 \times 10^{-5}, \text{ 即快了近 } 10^5 \text{ 倍}$$

20 聚异丁烯的应力松弛模量，在 25 和测量时间为 1h 下是 $3 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. 试用时-温等效转换曲线估计：

(1) 在 -80 和测量时间为 1h 的应力松弛模量为多少；

(2) 在什么温度下，使测定时间为 10^{-6} h ，与 -80 测量时间为 1h，所得到的模量值相同？

解：由 PIB 的时-温等效转换曲线（如图所示）

(1) 由图中曲线查得，在 -80 和测量时间为 1h 下， $\log E(t) = 9$ ，即 $E(t) = 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

(2) 已知 PIB 的 $T_g = -75$ ，应用 WLF 方程和题意，

$$\log \frac{1}{t(T_g)} = \frac{-17.44(193 - 198)}{51.6 + (193 - 198)}$$

$$\therefore t(T_g) = 0.01345(\text{h}) = 48(\text{s})$$

由题意，在 10^{-6} h 测得同样的 $E(t)$ 的温度为 T ，两种情况下有相同的移动因子 $\log a_T$ ，

$$\therefore \log \frac{10^{-6}}{0.01345} = \frac{-17.44(T - 198)}{51.6 + (T - 198)}$$

$$T = 214\text{K} = -59^\circ \text{C}$$

22 某聚苯乙烯试样尺寸为 $10.16 \times 1.27 \times 0.32 \text{ cm}^3$ ，加上 277.8N 的负荷后进行蠕变实验，得到实验数据如下表。试画出其蠕变曲线。如果 Boltzmann 叠加原理有效，在 100min 时将负荷加倍，则在 10,000min 时试样蠕变伸长为多少？

时间 t(min)	0.1	1	10	100	1000	10 , 000
长度 l(m)	0.1024	0.1028	0.1035	0.1044	0.1051	0.1063

解：根据 $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$

计算各个时间下的 Δl 和 $\varepsilon(t)$ ，列于下表，并用表中数据做 $\varepsilon(t)-t$ 曲线，得

Logt(min)	-1	0	1	2	3	4
$10^3 \times l(m)$	0.84	1.24	1.93	2.79	3.53	4.70
$(t) \times 10^2$	0.825	1.225	1.90	2.75	3.48	4.63

由 $\sigma_0 = \frac{W}{A_0} = \frac{277.8}{1.27 \times 0.318 \times 10^{-4}} = 6.889 \times 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

和 $J_{(100)} = \frac{\varepsilon_{(100)}}{\sigma_0} = \frac{2.75 \times 10^{-2}}{6.889 \times 10^6} = 3 \times 10^{-9} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$

由 Boltzmann 叠加原理： $\varepsilon_{(10,000)} = \sigma_0 J(t_1) + \sigma_1 \tau(t-t_1)$

可分别计算 $\sigma = 2\sigma_0$ 时的各点 Δl 值和 ε 值，列于下表：

	Logt(min)	-1	0	1	2	3	4
$\sigma_0 = 277.8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$	$10^3 \times l(m)$	0.84	1.24	1.93	2.79	3.53	4.70
	$\times 10^2$	0.825	1.225	1.90	2.75	3.48	4.63
$\sigma = 2\sigma_0$	$10^3 \times l(m)$				5.59	7.06	9.40
	$\times 10^2$				5.50	6.95	9.25

作叠加曲线如图所示。(缺图)

$\varepsilon_{(10,000)} = 92.5 \times 10^{-3}$

$\Delta l = \varepsilon_0 = 92.5 \times 10^{-3} \times 0.1016 = 9.4 \times 10^{-3} \text{ m}$

$l = l_0 + \Delta l = 0.1016 + 9.4 \times 10^{-3} \approx 0.111 \text{ m}$

22 在一个动态力学实验中，应力 $\sigma^* = \sigma_0 \sin \omega t$ ，应变 $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta)$ 。试指出样品在极大扭曲时，弹性贮能 (W_{st}) 与一个完整周期内所消耗的功 (ΔW) 之间的关系为：

$\frac{\Delta W}{W_{st}} = 2\pi \tan \delta = 2\pi \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$

式中， $G'(\omega)$ 和 $G''(\omega)$ 分别为贮能模量和损耗模量。

解：由题意，应力和应变与交变频率、时间的关系如图所示。

应力： $\sigma^* = \sigma_0 \sin \omega t = \sigma_0 e^{i\omega t}$

应变： $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \delta)}$

切变模量： $G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(t)}{\varepsilon^*(t)} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\omega t - i(\omega t - \delta)}$

$= |G^*(\omega)| e^{i\delta} = |G^*(\omega)| (\cos \delta + i \sin \delta)$

$$\therefore \text{贮能模量} : G'_{(\omega)} = |G^*_{(\omega)}| \cos \delta$$

$$\text{损耗模量} : G''_{(\omega)} = |G^*_{(\omega)}| \sin \delta$$

一个周期内反抗应力做功 (耗能):

$$\Delta W = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma^*(t) d\varepsilon^*(t) = \pi G''_{(\omega)} \varepsilon_0^2$$

一个周期内弹性贮能 :

$$W_{st} = \int_0^{2\pi/\omega} \sigma^*(t) d\varepsilon^*(t) = \frac{1}{2} G'_{(\omega)} \varepsilon_0^2$$

$$\therefore \frac{\Delta W}{W_{st}} = 2\pi \frac{G''_{(\omega)}}{G'_{(\omega)}} = 2\pi \tan \delta$$

23 把一块长 10cm、截面积为 0.20cm^2 的橡胶试片，夹住一端，另一端加上质量为 500g 的负荷使之自然振动 (如图) (缺图)。振动周期为 0.60s，其振幅每一周期减小 5%，若已知对数减量

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{\Delta W_{(\text{损失})}}{W_{(\text{总})}} = \pi \frac{G''_{(\omega)}}{G'_{(\omega)}} = \pi \tan \delta$$

试计算以下各项：

(1) 橡胶试片在该频率下的贮能模量 ($G'_{(\omega)}$)、损耗模量 ($G''_{(\omega)}$)、对数减数 (λ)、损耗角正切 ($\tan \delta$) 及力学回弹 (R) 各为多少？

(2) 若已知 $\lambda = 0.020$ ，则经过多少周期之后，其振动的振幅将减小到起始值的一半？

解：试样常数 $K = CD^3\mu/16l$

式中， $C=2\text{cm}$ (试样宽)； $D=0.1\text{cm}$ (试样厚)； $\mu=5.165$ (形状因子)； $l=10\text{cm}$ (试样长)。

所以 $K = 2 \times 0.1^3 \times 5.165 / (16 \times 10)$

$$P = \frac{2\pi}{\omega}, \text{ 振动频率 } \omega = \frac{2\pi}{P} = \frac{2 \times 3.14}{0.60} = 10.5(\text{s}^{-1})$$

$$\lambda = \ln \frac{A_0}{A_1} = \ln \frac{A_1}{A_2} = \dots = \ln \frac{A_i}{A_{i+1}}$$

(1) 对数减数

由题意，每个周期减小 5%，

$$\therefore \lambda = \frac{1}{1-0.05} = 0.05$$

由振动时贮能与频率、质量关系：

$$4\pi^2 \omega^2 m = KG'_{(\omega)}, \text{ 式中 } m=500\text{g (负荷)}$$

$$\therefore G'_{(\omega)} = \frac{4\pi^2 \omega^2 m}{K} = \frac{4 \times \pi^2 \times 10.5^2 \times 500}{6.5 \times 10^{-5}}$$

$$= 3.3 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\therefore G''_{(\omega)} = \frac{\lambda G'_{(\omega)}}{\pi} = \frac{3.3 \times 10^9 \times 0.05}{\pi} = 5.3 \times 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \frac{5.3 \times 10^7}{3.3 \times 10^9} = 1.6 \times 10^{-2}$$

力学回弹 $R = \exp(2\lambda) = \exp(2 \times 0.05) = 1.105$

(2) 衰减因子 $a = \frac{\lambda}{P} = \frac{0.020}{0.60} = 0.033(\text{s}^{-1})$

由题意, $\ln \frac{A}{0.5A} = n \times 0.033$

$\therefore n = \frac{\ln(1/0.5)}{0.033} \approx 21$ (个周期)