

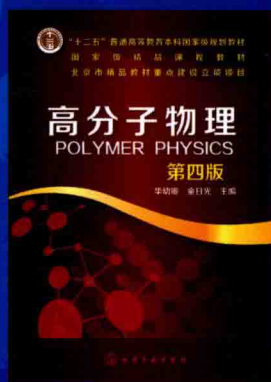


“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材
国家级精品课程教材
北京市精品教材重点建设立项项目

高分子物理

学习指导与习题集

华幼卿 主编 李齐方 副主编



配套教材



化学工业出版社

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

国家级精品课程教材

北京市精品教材重点建设立项项目

高分子物理 学习指导与习题集

华幼卿 主 编

李齐方 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为与华幼卿、金日光主编《高分子物理》第四版教材配套的教学辅导书和学习参考书。全书内容分成两篇。第Ⅰ篇为基础部分，第Ⅱ篇为拓展练习部分。第Ⅰ篇参考了多本中外书籍，内容共分11章，包括：高分子链的结构，高分子的凝聚态结构，高分子溶液，聚合物的分子量和分子量分布，聚合物的分子运动和转变，橡胶弹性，聚合物黏弹性，聚合物的屈服和断裂，聚合物的流变性，聚合物的电学性能、热学性能和光学性能，聚合物的表面与界面。每章、每题均有详细的解答和题解、参考答案。第Ⅱ篇为学生拓展训练提供了练习题，为教师因材施教指出了方向。

本书可作为《高分子物理》第四版的辅导教材，供理工科、师范大学等聚合物化学专业、聚合物物理专业、聚合物材料专业等与聚合物科学和工程相关专业的师生选用。也可作为考研学生的参考书，还可供研究人员和技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子物理学习指导与习题集/华幼卿主编. 北京: 化学工业出版社, 2016.9

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

国家级精品课程教材

ISBN 978-7-122-27759-6

I. ①高… II. ①华… III. ①高聚物物理学-高等学校-教学参考资料 IV. ①O631

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 180427 号

责任编辑: 王 婧 杨 菁

装帧设计: 张 辉

责任校对: 边 涛

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市航远印刷有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 8 $\frac{3}{4}$ 字数 218 千字 2016 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.50 元

版权所有 违者必究

前 言

“聚合物物理学”是聚合物科学与工程的重要专业基础课程。该门课程在国内已广泛开设，不仅是聚合物类专业的核心课程，也被列入化学、化工、生物科学与技术、生物工程、制药工程、纺织工程、环境工程以及其他材料类专业的必修和选修课程。“聚合物物理”教材目前已出版了十余种。北京化工大学华幼卿、金日光主编的“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材《高分子物理》第四版已于2013年9月由化学工业出版社出版。该教材将重点放在削枝强干、化解难点和学科展新三个方面。本书第一版于1991年出版，销售24800册；第二版2001年出版，印刷11次，销售45500册，2002年荣获普通高校优秀教材国家级二等奖；第三版2006年出版，总共印刷9次，销售60000册。得到了浙江大学、天津大学等众多兄弟院校的大力支持、帮助和选用。教材原为工科院校编写，第三版、第四版已达到理工合一的要求。

本书为与《高分子物理》第四版教材配套的学习参考书。用以帮助同学加深对高分子物理基本概念、基本理论的正确理解，巩固和提高对教材精髓内容的掌握。同时，引导同学增强创新意识，理论和实际紧密结合。

全书内容分为两篇。第Ⅰ篇为基础部分，通过名词、概念解释和问答题等形式及其解答，对新教材进行学习指导。同时，又有计算题等形式的例题、习题及题解、答案；第Ⅱ篇为拓展部分，通过问答题、证明题、推导题、计算题等形式的习题和题解，既对学生进行拓展训练，又为教师因材施教提供了资料。

书中，第Ⅰ篇学习指导、例题和习题部分及第Ⅱ篇习题部分均参考了众多国外、国内优秀教材、专著和习题集。在此，谨向作者致以诚挚的感谢。

在这本参考书的编写过程中，得到了中国科技大学何平笙教授（博导）、浙江大学包永忠教授（博导）、河北工业大学刘国栋教授、北京师范大学董永强教授（博导）和北京工商大学向爱民教授、周洪福讲师（博士）的热情支持和帮助。北京化工大学研究生季莎、张莲伟、冯建宇、苏尧天、王敏等参加了本书的部分习题整理、翻译、题解、校阅等工作。在此，一并表示衷心感谢。

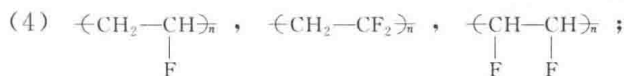
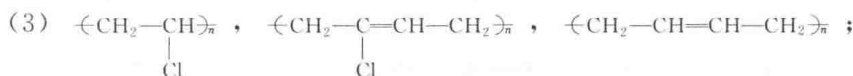
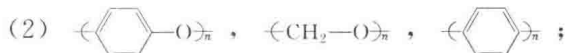
本书第Ⅰ篇由华幼卿教授编写；第Ⅱ篇由李齐方教授编写，江盛玲高工参编。全书由华幼卿统稿审定。限于编者的学术水平有限，书中难免存在错误或欠缺，敬请读者多多指正。

华幼卿

2016年1月

目 录

第 I 篇 基础部分	1
一、学习指导与例题、习题	1
第 1 章 高分子链的结构	1
第 2 章 高分子的凝聚态结构	2
第 3 章 高分子溶液	3
第 4 章 聚合物的分子量和分子量分布	5
第 5 章 聚合物的分子运动和转变	6
第 6 章 橡胶弹性	8
第 7 章 聚合物黏弹性	9
第 8 章 聚合物的屈服和断裂	10
第 9 章 聚合物的流变性	11
第 10 章 聚合物的电学性能、热学性和光学性能	13
第 11 章 聚合物的表面与界面	13
二、解答和题解	14
第 1 章 高分子链的结构	14
第 2 章 高分子凝聚态结构	21
第 3 章 高分子溶液	31
第 4 章 聚合物的分子量和分子量分布	39
第 5 章 聚合物的分子运动和转变	45
第 6 章 橡胶弹性	53
第 7 章 聚合物的黏弹性	60
第 8 章 聚合物的屈服和断裂	70
第 9 章 聚合物的流变性	78
第 10 章 聚合物的电学性能、热学性能和光学性能	86
第 11 章 聚合物的表面与界面	91
第 II 篇 拓展练习部分	100
一、习题	100
二、习题解答	113
参考文献	136



11. 某单烯类聚合物的聚合度为 10^4 ，试估算分子链完全伸展时的长度是其均方根末端距的多少倍？（假定该分子链为自由旋转链）。

12. 无规聚丙烯在环己烷或甲苯中， 30°C 时测得的空间位阻参数（即刚性因子） $\sigma = 1.76$ ，试计算其等效自由连接链的链段长度 b （已知碳-碳键长为 0.154nm ，键角为 109.5° ）。

13. 某聚苯乙烯试样的分子量为 416000 ，试估算其无扰链的均方末端距（已知特征比 $C_\infty = 12$ ）。

14. 聚乙烯主链 C—C 键长 l 为 0.154nm ，键角 θ 为 109.5° ，极限特征比 $C_\infty = 7.4$ 。试计算其链段长度即（Kuhn 长度） b 。

15. 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 0.154nm ，键角为 109.5° ，试求：

- (1) 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；
- (2) 末端距在 $\pm 1\text{nm}$ 和 $\pm 10\text{nm}$ 处出现的概率。

16. 某碳链聚 α -烯烃，平均分子量为 $1000M_0$ （ M_0 为链节分子量），试计算：

- (1) 完全伸直时，大分子链的理论长度；
- (2) 若分子链为全反式构象时，链的长度是多少？
- (3) 分子链可看作 Gauss 链时，均方末端距是多少？
- (4) 分子链可看作自由旋转链时，均方末端距是多少？
- (5) 内旋转受阻时（受阻函数 $\overline{\cos\varphi} = 0.438$ ）的均方末端距是多少？
- (6) 说明为什么高分子链在自然状态下总是卷曲的？指出该种聚合物的弹性限度。

17. 一种聚丙烯高分子链的聚合度为 600 ，在 θ 条件下该高分子链在外力作用下的最大拉伸比为 10 ，求该高分子链的空间位阻参数 σ 和极限特征比 C_∞ 。已知 C—C 键的键长 $l = 0.154\text{nm}$ ，键角 $\theta = 109^\circ 28'$ 。

第 2 章 高分子的凝聚态结构

1. 名词解释

凝聚态，内聚能，晶胞，晶胞密度，晶系，Miller 指数，单晶，球晶，片晶厚度，结晶度，聚合物液晶，溶致液晶，热致液晶，液晶晶型，取向及取向度，双折射，相容性，多组分聚合物，自组装，海-岛结构，核壳结构，包藏结构，电子显微镜，X 射线衍射，偏光显微镜，差示扫描量热仪。

2. 什么叫内聚能密度？它与分子间作用力的关系如何？如何测定聚合物的内聚能密度？

3. 聚合物在不同条件下结晶时，可能得到哪几种主要的结晶形态？各种结晶形态的特征是什么？

4. 叙述晶态聚合物的结构模型发展简史和非晶态聚合物的结构模型。

5. 测定聚合物结晶度的方法有几种？简述其基本原理和实验应该注意的问题。不同

方法测得的结晶度是否相同?为什么?

6. 高分子液晶的分子结构有何特点?分类方法有哪几种?液晶态如何表征?

7. 简述高分子液晶的研究现状,举例说明其应用价值。

8. 聚合物取向结构有哪些内容?取向度的测定方法有哪几种?阐明原理和不同方法得到的取向度的含义。举例说明聚合物取向的实际意义。

9. 某结晶聚合物的注射制品中,靠近模具的皮层具有双折射现象,而制品内部用偏光显微镜观察发现有 Maltese 黑十字,并且越靠近制品芯部, Maltese 黑十字越大。试解释产生上述现象的原因。如果降低模具的温度,皮层厚度将如何变化?

10. 采用“共聚”和“共混”方法进行聚合物改性有何异同点?

11. 简述判断多组分聚合物相容性的方法(含原理和相容水平)和提高高分子合金相容性的手段。

12. 现有 PVC/PE、PS/PB (80/20)、PPO/PS 三种共混物,试讨论各自的相容性,为什么?

13. 由 X 射线衍射法测得规整聚丙烯的晶胞参数为 $a = 0.665\text{nm}$, $b = 2.096\text{nm}$, $c = 0.650\text{nm}$, 交角 $\beta = 99^\circ 20'$, 为单斜晶系,每个晶胞含有四条 3_1 螺旋链。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。

14. 已知某 PP 试样, DSC 方法测得结晶放热峰的热效应 $\Delta H = 94.4\text{J/g}$, 查阅手册可知聚丙烯的 $\Delta H_0 = 8.79\text{kJ/mol}$, 试计算该试样的结晶度。

15. 某一聚合物完全结晶时的密度为 0.936g/cm^3 , 完全非晶态的密度为 0.854g/cm^3 , 现知该聚合物的实际密度为 0.900g/cm^3 , 试问其体积结晶度应为多少?

16. 已知聚乙烯晶体属斜方晶系,其晶胞参数 $a = 0.738\text{nm}$, $b = 0.495\text{nm}$, $c = 0.254\text{nm}$ 。

(1) 根据晶胞参数,验证聚乙烯分子链在晶体中为平面锯齿形构象;

(2) 若聚乙烯无定形部分的密度 $\rho_a = 0.83\text{g/cm}^3$, 试计算密度 $\rho = 0.97\text{g/cm}^3$ 聚乙烯试样的质量结晶度。

17. 用声波传播法测定拉伸涤纶纤维的取向度。若实验得到分子链在纤维轴方向的平均取向角 $\bar{\theta}$ 为 30° , 试问该试样的取向度为多少?

18. 现有一个特别的取向聚合物试样(假设的),其半数结构单元取向时取向轴平行于拉伸方向,另外半数结构单元取向时取向轴在垂直于拉伸方向的平面上均匀分布。如果该试样的双折射 $\Delta n = 0.02$, 试计算完全单轴取向试样的双折射 Δn_{\max} 。

19. 某聚合物单轴取向时,双折射 Δn 为 0.03 , 完全取向时,双折射 Δn_{\max} 为 0.05 , 试计算该聚合物的平均取向角 $\bar{\theta}$ 。

20. 一个特殊的半晶聚合物,采用最简单的单轴取向方式得到其双折射 $\Delta n = 0.042$, 密度测定显示其体积结晶度 $x_c^v = 0.45$, X 射线衍射测定显示结晶相的取向函数 $f_c = 0.91$ 。假设晶相 $\Delta n_{\max} = 0.05$, 无定形相 $\Delta n_{\max} = 0.045$ 。试计算该试样无定形相的 f_a 。

第 3 章 高分子溶液

1. 名词解释

溶胀, 溶度参数 (δ), Huggins 参数 (χ_1), θ 溶液, 渗透压, 第二维利系数 (A_2), 相图 (UCST, LCST), 聚电解质溶液。

2. 简述聚合物-溶剂体系溶剂选择的三个原则。

3. 什么是高分子理想溶液？它与小分子理想溶液有何本质区别？
4. Flory-Huggins 格子模型理论推导高分子溶液混合熵、混合热和混合自由能时做了哪些假定？写出三种物理量的表达式。
5. 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？
6. Flory-Krigbaum 稀溶液理论如何引入“Flory 温度 (θ)”的概念？其物理意义是什么？如何测定？
7. 什么叫排斥体积效应？Flory-Krigbaum 稀溶液理论如何导出渗透压第二维利系数 (A_2) 与排斥体积 (u) 之间的关系？
8. 写出三个判别溶剂优劣的参数，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、 θ 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？
9. 高分子溶液发生相分离时，Flory-Huggins 相互作用参数 χ_1 如何变化？混合自由能-体积分数曲线有何特征？相分离的临界条件是什么？写出临界条件下的相互作用参数表达式。
10. 假定共混体系中，两组分聚合物（非极性或弱极性）的分子量不同但均为单分散的， $x_A/x_B=r$ 。试写出计算临界共溶温度和该温度下组成关系的方程式，画出 r 分别为小于 1 和大于 1 时该体系的旋节线示意图。
11. 写出两种两性生物聚电解质的名称。
12. 高分子合金相分离机理有哪两种？比较其异同点。
13. (1) 应用半经验的“相似相容原则”，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。
14. 计算聚乙酸乙烯酯的溶度参数。已知重复单元各基团摩尔吸引常数 $F/[(J \cdot \text{cm}^3)^{1/2}/\text{mol}]$ 分别为： $-\text{CH}_2-$ 269， $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$ -176， $-\text{COO}-$ 668， $-\text{CH}_3$ 303，聚合物的密度 $\rho = 1.25 \times 10^3 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ ，溶度参数的实验值 $\delta = 18.9 \sim 22.4 \text{ (J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}\text{)}$ 。
15. 苯乙烯-丁二烯共聚物 ($\delta = 16.7$) 难溶于戊烷 ($\delta = 14.4$) 和乙酸乙烯 ($\delta = 17.8$)。若选用上述两种溶剂的混合物，什么配比时对共聚物的溶解能力最佳？
16. 计算下列三种情况下溶液的混合熵，讨论所得结果的意义。
 - (1) 99×10^{12} 个小分子 A 与 10^8 个小分子 B 相混合（假定为理想溶液）。
 - (2) 99×10^{12} 个小分子 A 与 10^8 个大分子 B（设每个大分子“链段”数 $x = 10^4$ ）相混合（假定符合平均场理论）。
 - (3) 99×10^{12} 个小分子 A 与 10^{12} 个大分子 B 相混合（假定为理想溶液）。
17. 在 20°C 将 10^{-5} mol 的聚甲基丙烯酸甲酯 ($\overline{M}_n = 10^5$, $\rho = 1.20 \text{ g/cm}^3$) 溶于 179 g 氯仿 ($\rho = 1.49 \text{ g/cm}^3$) 中，试计算溶液的混合熵、混合热和混合自由能（已知 $\chi_1 = 0.377$ ）。
18. 在 308 K 聚苯乙烯-环己烷的 θ 溶剂中，溶液浓度为 $c = 7.36 \times 10^{-3} \text{ kg/L}$ ，测得其渗透压为 24.3 Pa 。试根据 Flory-Huggins 溶液理论，计算该溶液的 A_2 、 χ_1 以及聚苯乙烯的 \overline{M}_n 。

第 4 章 聚合物的分子量和分子量分布

1. 名词解释

统计平均分子量, 微分 (与积分) 分子量分布函数, 分子量分布宽度, 多分散系数 (α), Tung (董履和) 分布函数, 散射介质的 Rayleigh (瑞利) 比, 散射因子 $P(\theta)$, 特性黏数 $[\eta]$, 溶胀 (或扩张) 因子 χ , SEC 校正曲线和普适校正曲线。

2. 什么叫分子量微分分布曲线和积分分布曲线? 两者如何相互转换?

3. 测定聚合物数均分子量和重均分子量的方法有哪几种? 每种方法适用的分子量范围如何?

4. 证明渗透压法测得的聚合物分子量为数均分子量。

5. 简述质谱法 (MS) 测定聚合物分子量的基本原理, 所得分子量是相对分子量还是绝对分子量?

6. 现有一超高分子量的聚乙烯试样, 欲采用 SEC 方法测定其分子量和分子量分布, 试问:

(1) 能否选用 SEC 法的常用溶剂 THF? 如果不行, 应该选择何种溶剂?

(2) 常温下能进行测定吗? 为什么?

(3) 如何计算该试样的数均分子量、重均分子量和黏均分子量。

7. 某个聚合物试样是由三种单分散聚合物混合而成, 三者的摩尔 (mol) 质量为 250000、300000 和 350000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子链数的比例为 1 : 2 : 1, 试计算该试样的 \overline{M}_n 、 \overline{M}_w 和 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 。

8. 采用渗透压法测得试样 A 和 B 的摩尔质量分别为 $4.20 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 和 $1.25 \times 10^5 \text{ g/mol}$, 试计算 A、B 两种试样等质量混合物的数均分子量和重均分子量。

9. 35°C 时, 环己烷为聚苯乙烯 (无规立构) 的 θ 溶剂, 现将 300mg 聚苯乙烯 ($\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$, $\overline{M}_n = 1.5 \times 10^5$) 于 35°C 溶于 150mL 环己烷中, 试计算: (1) 第二维利系数 A_2 ; (2) 溶液的渗透压。

10. 某聚苯乙烯试样经分级后得到 5 个级分。用光散射法测定了各级分的重均分子量, 用黏度法 (22°C 、二氯乙烷溶剂) 测定了各级分的特性黏数, 结果如下所示:

$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	0.308	1.55	48.0	56.8	157
$[\eta]/(\text{dL/g})$	0.0405	0.122	1.38	1.42	2.78

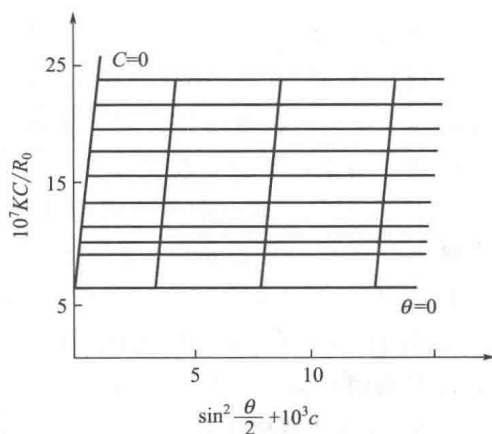
试计算 Mark-Houwink 方程 $[\eta] = KM^a$ 中的两个参数 K 和 a 。

11. 推导一点法测定特性黏数的公式:

$$(1) [\eta] = \frac{1}{C} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}, \text{ 假定 } K' + \beta = \frac{1}{2}$$

$$(2) [\eta] = \frac{\eta_{sp} + \gamma \ln \eta_r}{(1 + \gamma) C} \text{ 其中 } \gamma = K' / \beta$$

12. 三乙酸纤维素-二甲基甲酰胺溶液的 Zimm 图如右图所示。试计算该聚合物的分子量和旋转半径 [$\lambda = 5.461 \times 10^{-1} \text{ nm}$, $n(\text{DMF}) = 1.429$]。

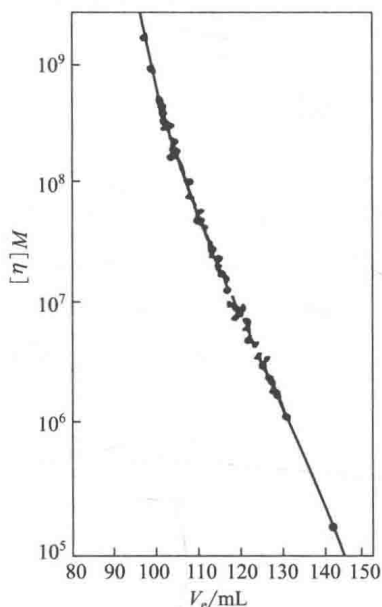


注：忽略散射体积改变的修正。

13. 聚苯乙烯在 333.0K、环己烷溶剂中 (θ 条件) 测得其特性黏数 $[\eta]_{\theta} = 0.40 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ ；而在甲苯中同样温度下测得的特性黏数 $[\eta] = 0.84 \text{ dl} \cdot \text{g}^{-1}$ ，在此条件下的参数 $K = 1.15 \times 10^{-4}$ ， $a = 0.72$ 。试求：

- (1) 该聚苯乙烯试样的平均分子量 \overline{M}_v ；
- (2) 该试样在甲苯中的一维膨胀 (或扩张) 因子 χ ；
- (3) 该试样的无扰尺寸 $(h_0^2)^{1/2}$ 。

14. 现有一聚合物试样，黏度法测得其 $[\eta] = 5.5 \text{ mL/g}$ ，SEC 法测得其 $V_e = 144 \text{ mL}$ 。试计算该聚合物的分子量。已知聚合物的 SEC 普适校正曲线如下图所示：



习题 14 图 SEC 普适校正曲线

● 线型 PS；○ 支化 PS (梳型)；+ 支化 PS (星型)；△ PS/PMMA 支化嵌段共聚物；× PMMA；
⊗ PVC；▼ PS/PMMA 接枝共聚物；■ 聚苯基硅氧烷；□ 聚丁二烯

15. 用醇酸缩聚法制得的聚酯，每个分子有两个可分析的羧基。现滴定 1.0g 的聚酯用去 0.1mol/L 的 NaOH 溶液 1.0mL，试求聚酯的数均分子量。

第 5 章 聚合物的分子运动和转变

1. 名词解释

玻璃-橡胶转变 (玻璃化转变)，晶态-熔融态转变，松弛过程，松弛时间 (τ)，玻璃化转变温度 (T_g)，自由体积理论，次级转变 (或次级松弛)，结晶速度，主期结晶，次期结晶，熔融，熔限，熔点，片晶厚度。

2. 以分子运动观点和分子间物理缠结概念说明非晶态聚合物随着温度升高黏弹行为的 4 个区域，并讨论分子量对应力松弛模量-温度曲线的影响规律。

3. 讨论结晶、交联聚合物的模量-温度曲线和结晶度、交联度对曲线的影响规律。

4. 写出四种测定聚合物玻璃化转变温度的方法，简述其基本原理。不同实验方法所得结果是否相同？为什么？

5. 聚合物的玻璃化转变是否是热力学相变？为什么？

6. 试用玻璃化转变的自由体积理论解释：(1) 非晶态聚合物冷却时体积收缩速率发生变化；(2) 冷却速度越快，测得 T_g 值越高。
7. 简述影响聚合物玻璃化转变温度 (T_g) 的因素。
8. 试用自由体积理论导出 Gordon-Taylor 方程。
9. 玻璃化转变的热力学理论基本观点是什么？
10. 聚合物晶体结构和结晶过程与小分子晶体结构和结晶过程有何差别？造成这些差别的原因是什么？
11. 测定聚合物结晶速度有哪些方法？简述其原理和主要步骤。
12. 比较下列各组聚合物 T_g 高低并说明理由：
 - (1) 聚二甲基硅氧烷，顺式聚 1,4-丁二烯；
 - (2) 聚己二酸乙二酯，聚对苯二甲酸乙二酯；
 - (3) 聚丙烯，聚 4-甲基-1-戊烯；
 - (4) 聚氯乙烯，聚偏二氯乙烯。
13. 以结构观点讨论下列聚合物的结晶能力：聚乙烯、尼龙 66、聚异丁烯。
14. 讨论教材图 5-21 五种聚合物的结晶速度-温度关系曲线。
15. 简述影响晶态聚合物熔点 (T_m) 的因素。
16. 用膨胀计法测得分子量 3.0×10^3 到 3.0×10^5 之间 8 个级分聚苯乙烯试样的 T_g 数据如下：

$\overline{M}_n/10^3$	3.0	5.0	10	15	25	50	100	300
$T_g/^\circ\text{C}$	43	66	83	89	93	97	98	99

试作出 T_g 对 \overline{M}_n 和 $1/\overline{M}_n$ 的图形，并从图中求出方程式 $T_g = T_g(\infty) - \frac{K}{\overline{M}_n}$ 中的常数 K 和 $T_g(\infty)$ 。

17. 已知 PB 的 $T_g = -85^\circ\text{C}$ ，PS 的 $T_g = 100^\circ\text{C}$ ，试预测苯乙烯含量为 23.5% 的未硫化丁苯橡胶的 T_g 值。

18. 甲苯的 $T_{g,d} = 113\text{K}$ ，假如用甲苯作为 PS 试样的增塑剂，试估算含有 20% 体积分数甲苯的 PS 试样的 $T_{g,p}$ 。

19. 现有某种聚丙烯试样，将其熔体 10mL 于 150°C 在膨胀计中进行等温结晶，不同时间测得聚合物的体积值如下：

t/min	3.2	4.7	7.1	12.6	20
V/mL	9.9981	9.9924	9.9765	9.8418	9.5752

已知聚丙烯晶胞密度为 $0.96\text{g}/\text{cm}^3$ ，完全非晶态时密度为 $0.84\text{g}/\text{cm}^3$ ，结晶完全时体积结晶度为 50%，试用 Avrami 方程计算该试样的结晶速度常数 K 和 Avrami 指数 n 。

20. 已知聚丙烯的熔点 $T_m = 176^\circ\text{C}$ ，结构单元熔融热 $\Delta H_u = 8.36\text{kJ}/\text{mol}$ ，试计算平均聚合度分别为 $\overline{DP} = 6, 10, 30, 1000$ 的情况下，由于端链效应引起的 T_m 下降为多大？

21. 均聚物 A 的熔点为 200°C ，熔融热为 $8368\text{J}/\text{mol}$ 重复单元。如果在结晶的 AB 无规共聚物中，单体 B 不能进入晶格，试预测含单体 B 10% 摩尔分数的共聚物的熔点。

22. 某一种 PEO 试样, 其含水量 $\varphi_1 = 0.01$, 试计算该试样的 T_m 。已知纯 PEO 的 $T_m = 66^\circ\text{C}$, $\Delta H_u = 1980\text{cal/mol}$, $\rho = 1.33\text{g/cm}^3$, $\chi = 0.45$ ($1\text{cal} = 4.187\text{J}$)。

23. 两种聚乙烯试样, 其片晶厚度 l 分别为 30nm 和 15nm , 熔点分别为 $T_{m,1} = 131.2^\circ\text{C}$, $T_{m,2} = 121.2^\circ\text{C}$, 假设折叠表面的表面自由能 $\sigma_c = 93\text{mJ/m}^2$, 晶体的密度 $\rho_c = 1.00 \times 10^3\text{kg/m}^3$, 其无限厚的晶体熔融时单位质量的焓增 $\Delta h = 2.55 \times 10^5\text{J/kg}$, 试确定平衡熔融温度 T_m^0 。

24. ①根据教材表 5-15 聚乙烯片晶厚度 l 和熔点 T_m 的实验数据, 求出片晶厚度趋于无穷大时的熔点 T_m^0 。已知聚乙烯晶体单位体积的熔融热 $\Delta h = 280\text{J/cm}^3$ 。试用 Thompson-Gibbs 方程 (教材公式 5-45) 计算表面能 σ_c 。

②若已知 ΔH 为熔融热, ρ_c 为晶体密度, T-G 公式的表达式是否可写成 $T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_c}{l\rho_c\Delta H} \right)$?

第 6 章 橡胶弹性

1. 名词解释

交联, 张应力, 张应变, 弹性模量, 泊松比, 柔量, 拉伸比, 熵弹性, 交联橡胶的状态方程, 非高斯效应, 环度, 交联度, 交联点密度 (μ/V_0), 交联点的功能度 (ϕ), 物理缠结, 溶胀效应, 网络链, 应变诱发结晶, 热塑性弹性体 (TPE)。

2. 橡胶弹性有哪些特征? 为什么聚合物具有高弹性? 在什么情况下要求聚合物充分体现高弹性? 什么情况下应设法避免高弹性?

3. 试述交联橡胶平衡态高弹形变热力学分析的依据和所得结果的物理意义。

4. 橡胶弹性统计理论的假设条件是什么? 写出储能函数的表达式和单轴拉伸条件下, 应力与应变之间关系。

5. 简述橡胶“幻象网络理论”较之基础的“橡胶弹性统计理论”有何进展? 如何导出自由能-形变关系式以及试样单轴拉伸时应力-拉伸比之间的关系? 该理论还有何不足之处? S. F. Edwards 处理弹性问题的模型是什么?

6. 说明“橡胶弹性唯象理论”的优缺点。

7. 什么叫热塑性弹性体? 举例说明其结构与性能关系。

8. 一交联橡胶试片, 长 2.8cm 、宽 1.0cm 、厚 0.2cm 、重 0.518g , 于 25°C 时拉长 1 倍, 测定张力为 9.8N 。请计算该试样网链的平均分子量。

9. 某硫化天然橡胶试样, 其网链平均分子量为 10000 , 密度为 1g/cm^3 。问 25°C 时拉长 1 倍需要多大的应力 ($R = 8.314\text{J/K} \cdot \text{mol}$)?

10. 一硫化橡胶试样, 25°C 、应力为 $1.5 \times 10^6\text{N/m}^2$ 时拉伸比为 2.5 。试计算该试样 1cm^3 中的网链数。

11. (1) 利用橡胶弹性理论, 计算交联点间平均分子量为 5000 、密度为 0.925g/cm^3 的弹性体在 23°C 时的拉伸模量和切变模量 ($R = 8.314\text{J/K} \cdot \text{mol}$)。

(2) 若考虑自由末端校正, 模量将怎样改变 (已知试样的 $\overline{M}_n = 100000$)?

12. 有一个特殊类型的橡胶, 像一个新-虎克固体, $G = 4 \times 10^5\text{Pa}$ 。试计算: ①拉伸横截面 1cm^2 的该种未伸展的橡胶长条到其原始长度的两倍时所需要的力 (F); ②压缩横截面 1cm^2 的薄片到其原始厚度的一半时, 需要多大的力 (F)? (如果该试样可以在横向自由伸

展)。对于①和②的真应力各为多大?

13. 一根橡胶带, 尺寸为 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 10\text{cm}$, 在 25°C 、 $1.5 \times 10^4\text{Pa}$ 应力下单轴拉伸至长度达 25cm 。①已知网络功能度 $\phi=4$, 试计算交联点的密度 μ/V_0 。②若试样在 25°C 条件下单轴拉伸到长度为 15cm 时, 需要多大的应力 σ ?

14. 称取交联后的天然橡胶试样, 于 25°C 在正癸烷溶剂中溶胀。达溶胀平衡时, 测得体积溶胀比为 4.0 。已知高分子-溶剂相互作用参数 $\chi_1=0.42$, 聚合物的密度 $\rho_2=0.91\text{g}/\text{cm}^3$, 溶剂的摩尔体积为 $195.86\text{cm}^3/\text{mol}$, 试计算该试样的剪切模量 G ($R=8.314\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$)。

15. 聚异丁烯试样在环己烷溶剂中溶胀, 溶胀后的体积是溶胀前的 10 倍。试问该试样在溶剂甲苯中可以溶胀到几倍? 已知聚异丁烯/甲苯的 $\chi'_1=0.457$, 甲苯的 $V'_{m,1}=106\text{cm}^3/\text{mol}$ 。聚异丁烯/环己烷的 $\chi'_1=0.436$, 环己烷的 $V'_{m,1}=108\text{cm}^3/\text{mol}$ 。

第 7 章 聚合物的黏弹性

1. 名词解释

线性黏弹性和非线性黏弹性, 力学松弛现象, 蠕变, 蠕变函数 $[\phi(t)]$, 应力松弛, 应力松弛函数 $[\phi(t)]$, 滞后, 力学内耗 (ψ), 储能模量 (E'), 损耗模量 (E''), 损耗角正切 ($\tan\delta$), 松弛时间 (τ) 及松弛时间谱 $[E(\tau)]$, 推迟时间 (τ') 及推迟时间谱 $[D(\tau')]$, Boltzmann 叠加原理, 时温等效原理, 移动因子或平移因子 (a_T), 动态力学热分析 (DMTA)。

2. 举例说明聚合物的蠕变、应力松弛、滞后和内耗现象。为什么聚合物具有这些现象? 这些现象对其使用性能存在哪些利弊?

3. 简述温度和外力作用频率对聚合物内耗大小的影响。

4. 写出 Maxwell 模型和 Kelvin 模型的运动方程以及应力松弛、蠕变行为的表达式; 指出 Maxwell 模型、Kelvin 模型、三元件模型和四元件模型分别适宜于模拟哪一类型聚合物的哪一种力学松弛过程?

5. 什么是 WLF 方程? 时温等效原理在预测聚合物材料的长期使用性能方面和在聚合物加工过程中各有哪些指导意义?

6. 为什么说作用力的时间与松弛时间相当时, 松弛现象才能被明显地观察到?

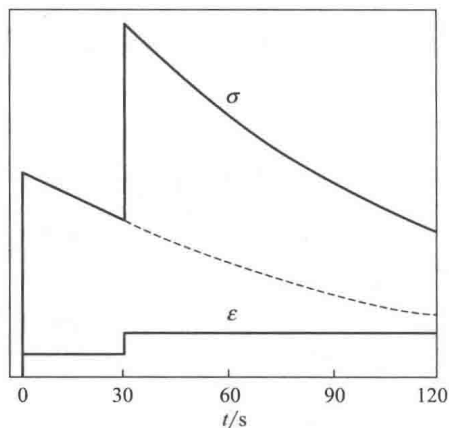
7. 聚合物黏弹性的分子理论——“RBZ 理论”和“蛇形理论”推导的假设、依据和主要结论是什么? 简述该理论较之模型理论有何进展。

8. 查阅文献资料, 以图形或表格说明 DMTA 方法研究聚合物、共混物、接枝与嵌段共聚物和复合材料的结构-动态力学性能之间的关系 (教材 7.5 例子除外)。

9. 现有一边长为 $2 \times 10^{-2}\text{m}$ 的黏弹性立方体, 其剪切柔量与时间的关系为 $J(t)=[10^{-9} + (t/10^7)]\text{m}^2/\text{N}$ 。要使该试样在 10^{-4}s 后产生剪节变形 Δx 即剪切位移量 $s=4 \times 10^{-3}\text{m}$, 请计算需用多重的砝码?

10. 以某种聚合物材料作为两根管子接口法兰的密封垫圈, 假设该材料的力学行为可以用 Maxwell 模型来描述, 已知垫圈压缩应变为 0.2 , 初始模量为 $3 \times 10^6\text{N}/\text{m}^2$, 材料应力松弛时间为 300d , 管内流体的压力为 $0.3 \times 10^6\text{N}/\text{m}^2$, 试问多少天后接口处将发生泄漏?

11. 将一块橡胶试片一端夹紧, 另一端加上负荷, 使之自由振动。已知振动周期为 0.60s , 振幅每一周期减少 5% , 试计算: ①橡胶试片在该频率 (或振幅) 下的对数减量



(Δ) 和损耗角正切 ($\tan\delta$); ②假若 $\Delta = 0.02$, 问多少周期后试样的振动振幅将减少到起始值的一半?

12. 某个 Maxwell 单元由一个模量为 $E = 10^9 \text{ Pa}$ 的弹簧和一个黏度为 $10^{11} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的黏壶组成, 试计算在下述载荷程序条件下、时间为 $t = 100 \text{ s}$ 时的应力 (σ): ① $t = 0$ 时, 瞬时应变为 1% ; ② $t = 30 \text{ s}$ 时, 应变从 1% 瞬时增加到 2% 。

13. 分别写出纯黏性液体 (黏滞系数 η)、理想弹性体 (弹性模量 E)、Maxwell 单元 (E_M 、 η_M) 和 Kelvin 单元 (E_K 、 η_K) 在 $t = 0$ 时加上一恒定应变速度 K 后应力 (σ) 随时间 (t) 的变化关系, 并以图

形表示之。

14. 设聚丙烯为线性黏弹体, 其柔量为 $D(t) = 1.2t^{0.1} (\text{GPa})^{-1}$ (t 的单位为 s), 应力状态如下:

$$\begin{aligned} \sigma &= 0 & t < 0 \\ \sigma &= 1 \text{ MPa} & 0 \leq t \leq 1000 \text{ s} \\ \sigma &= 1.5 \text{ MPa} & 1000 \text{ s} \leq t \leq 2000 \text{ s} \end{aligned}$$

试计算 1500 s 时, 该材料的应变值。

15. 有一聚合物试样, 其 $T_g = 0^\circ \text{C}$, 40°C 时的 $\eta = 2.5 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 试求出 50°C 时的黏度。

16. 在频率为 1 Hz 条件下进行聚苯乙烯试样的动态力学性能实验, 125°C 出现内耗峰。请计算在频率 1000 Hz 条件下进行上述实验时出现内耗峰的温度 (已知聚苯乙烯的 $T_g = 100^\circ \text{C}$)。

17. 某聚合物试样, 25°C 时应力松弛到模量为 10^5 N/m^2 需要 10 h 。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 $T_g = -70^\circ \text{C}$)?

18. 某聚合物的黏弹行为服从 Kelvin 模型, 其中 η 值服从 WLF 方程, E 值服从橡胶弹性统计理论。该聚合物的玻璃化转变温度为 5°C , 该温度下黏度为 $1 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 有效网链密度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 。试写出 30°C 、 $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 应力作用下该聚合物的蠕变方程。

19. 某聚合物的黏弹行为可以用 Kelvin 模型描述。当施加 10^3 Pa 的张应力、时间为 10 s 时, 其长度为初始长度的 1.15 倍; 除去应力 10 s 后, 长度变成初始长度的 1.10 倍。试计算该模型的弹簧模量 (E)。

第 8 章 聚合物的屈服和断裂

1. 名词解释

屈服和屈服点, 细颈, 剪切带, 银纹, 脆-韧转变和脆-韧转变点, 应力集中, 抗张 (或拉伸) 强度, 增强, 冲击强度, 增韧, 疲劳。

2. 画出非晶态和晶态聚合物拉伸时典型的应力-应变曲线, 指出曲线上的特征点及相应的应力、应变名称, 说明两条曲线的主要差异。

3. 讨论温度、应变速度对聚合物应力-应变曲线的影响规律, 举例说明室温、通常的拉伸速率下应力-应变曲线的五种典型的类型。

4. 写出 Trasca 屈服判据、Coulomb 屈服判据的表达式和适用范围。
5. 讨论聚合物材料脆性断裂和韧性断裂在断裂能和断裂面形貌方面的差异。
6. 何谓聚合物的强度? 为什么理论强度比实际强度高很多倍?
7. 讨论聚合物的三种断裂理论, 说明其观点、表达式和适用范围。
8. 各举一例说明粉状和纤维填料增强、液晶增强、分子复合材料增强以及聚合物基纳米复合材料增强的机理。
9. 橡胶或弹性体增韧塑料的机理主要有几种? 非弹性体增韧塑料的机理为何? W. S 的逾渗理论是否适用于无机刚性粒子增韧?
10. 下列几种聚合物的冲击性能如何? 为什么 ($T < T_g$)?
 - (1) 聚苯乙烯; (2) 聚苯醚; (3) 聚碳酸酯; (4) ABS; (5) 聚乙烯。
11. 如何采用物理改性的方法制备下列材料? 简述其改性机理。
 - (1) 抗冲击聚丙烯塑料; (2) 高强度丁苯橡胶; (3) 高强度尼龙纤维; (4) 高强度、高耐折性的聚酯薄膜; (5) 高强度环氧树脂。
12. 用低密度聚乙烯改性尼龙的研究和应用报道很多。该种共混体系相容性很差, 用什么方法可改善两者的相容性? 用什么实验手段可以说明相容性确实显著提高了?
13. 证明不可压缩材料 $\sigma_{真} = (1 + \epsilon)\sigma$ 。
14. 已知 25°C 时某聚苯乙烯试样的剪切模量为 $1.25 \times 10^9 \text{ N/m}^2$, 泊松比为 0.35, 求其拉伸模量 (E) 和体积模量 (B) 是多少? 并比较三种模量的数值大小。
15. 在一次拉伸试验中, 夹具间试样的有效尺寸为: 长 8cm, 宽 2.5cm, 厚 0.1cm。若试样的杨氏模量为 2.0GPa, 问加载 250N 后, 该试样伸长多少?
16. 对聚碳酸酯样品进行拉伸实验, 拉伸部分的试样尺寸为 $100 \times 10 \times 1$ (mm), 仪器记录的是拉力和夹具的位移。当夹具位移为 0.4mm 时的拉力为 100N, 此时样品发生的是弹性形变。在夹具位移为 20mm、拉力为 600N 时发生屈服。最后, 样品断裂时的拉力为 800N, 夹具的总位移为 80mm。试求聚碳酸酯的杨氏模量、屈服强度、屈服伸长率、断裂强度和断裂伸长率。
17. 现有一有机玻璃 (PMMA) 试样, 中间有一个 2.0cm 的裂缝。已知其临界应力强度因子 $K_{IC} = 0.80 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 试计算裂缝扩展的临界应力 (σ_c)。
18. 现有一有机玻璃 (PMMA) 板, 内有长度为 10mm 的中心裂纹, 该板受到一个均匀的拉伸应力 $\sigma = 450 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 的作用。已知材料的临界应力强度因子 $K_{IC} = 84.7 \times 10^6 \text{ N/m}^2 \cdot \text{m}^{1/2}$, 安全系数 $n = 1.5$, 问板材结构是否安全?
19. 一个宽 1cm、厚 1mm 的聚合物长条, 不含裂缝。在其长度方向受到一个 100N 的拉力 (F), 产生 0.3% 的应变 (ϵ)。另一个同样的聚合物窄条, 除了在它的中心、垂直于长轴处有一长度为 1mm 的裂缝之外, 都与前者相同。如果该聚合物的 γ_s 值是 1500 J/m^2 , 请估算第 2 条试样断裂所需的拉伸载荷 (F)。

第 9 章 聚合物的流变性

1. 解释下列名词、概念
 - (1) 牛顿流体和非牛顿流体
 - (2) 剪切黏度和拉伸黏度
 - (3) 真实黏度和表观黏度

- (4) 非牛顿指数和稠度系数
- (5) 触变性流体和流凝性流体
- (6) 临界分子量 (\overline{M}_c) 和缠结分子量 (\overline{M}_e)
- (7) 法向应力效应和挤出物膨胀

2. 什么是假塑性流体? 绝大多数聚合物熔体和浓溶液在通常条件下为什么均呈现假塑性流体的性质? 试用缠结理论加以解释。

3. 聚合物的黏性流动有何特点? 为什么?
4. 为什么聚合物的黏流活化能与分子量无关?

5. 讨论聚合物的分子量和分子量分布对熔体黏度和流变性的影响。

6. 从结构观点分析温度、切变速率对聚合物熔体黏度的影响规律, 举例说明这一规律在成型加工中的应用。

7. 为什么涤纶采用熔融纺丝方法, 而腈纶却用湿法纺丝?

8. “管子模型”和“蛇形理论”如何解释高度缠结状态聚合物熔体的力学性能、流变性能与分子量之间的关系?

9. 已知某种流体, 其黏度 (η) 与切应力 (τ) 的关系为:

$$A\eta = \frac{1+B\tau^n}{1+C\tau^n}$$

并符合

$$\frac{d\gamma}{dt} = m\tau^n$$

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

10. 已知聚乙烯 (PE) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的黏流活化能 ΔE_η 分别为 41.8 kJ/mol 和 192.3 kJ/mol, PE 在 473K 时的黏度 $\eta(473) = 91 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, PMMA 在 513K 时的黏度 $\eta(513) = 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。试求:

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

11. 聚乙烯的黏流活化能 $E = 23.4 \text{ kJ/mol}$, 试计算欲从 150°C 时的黏度降低一半时需要提高多少温度。

12. 某聚合物在 0°C 时黏度为 $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 如果该试样黏度-温度关系服从 WLF 方程, 并假设 T_g 时的黏度为 $1.0 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 请计算 25°C 时的黏度值。

13. 某一聚苯乙烯试样, 已知 160°C 时黏度为 $8.0 \times 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 试预计 T_g (100°C) 时及 120°C 时的黏度。

14. 一种聚合物在加工中劣化, 其重均分子量从 1×10^6 下降 8×10^5 。问加工前后熔融黏度之比是多少?

15. 欲将某一聚合物熔体的黏度降低一半, 试估算该聚合物的重均分子量应降低多少?

16. 已知增塑 PVC 的 T_g 为 338K, 流动活化能 $\Delta E_\eta = 8.31 \text{ kJ/mol}$, 433K 时的黏度为 $5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。试计算该增塑 PVC 在 338K 和 473K 时的黏度各为多大?