

### 习题三（高聚物的分子运动）

1. 解释下列名词：

松弛（弛豫）过程；微布朗运动；自由体积；物理老化；假塑性流体；表观黏度；零切黏度。

2. 单项选择题

(1) 通常认为高聚物发生玻璃化转变时粘度约为

A.  $10^{12}$ 帕斯卡·秒； B.  $10^{13}$ 帕斯卡·秒； C.  $10^{14}$ 帕斯卡·秒； D.  $10^{15}$ 帕斯卡·秒

(2) 聚氯乙烯的玻璃化温度是  $87^{\circ}\text{C}$ ，聚偏二氯乙烯和聚 1,2-二氯乙烯的玻璃化温度分别是

A.  $-19^{\circ}\text{C}, 145^{\circ}\text{C}$ ； B.  $100^{\circ}\text{C}, 145^{\circ}\text{C}$ ； C.  $-19^{\circ}\text{C}, 70^{\circ}\text{C}$ ； D.  $145^{\circ}\text{C}, 100^{\circ}\text{C}$

(3) 不能用于测定高聚物玻璃化温度的仪器是

A. 示差扫描量热计； B. 凝胶渗透色谱仪； C. 黏弹谱仪； D. 热释电流谱仪

(4) 根据自由体积理论，在发生玻璃化转变时，聚合物的自由体积分数为

A. 0.25； B. 0.025； C. 0.0025； D. 0.00025

(5) 下列四种高聚物中，哪种高聚物的非晶态试样最难以制备？

A. 聚甲基丙烯酸甲酯； B. 聚对苯二甲酸乙二醇酯； C. 聚碳酸酯； D. 聚乙烯

3. 仅仅因温度不同，非晶态高聚物就可以出现具有不同力学性能的三种状态，请基于高分子运动的特点来说明，并画出非晶态聚苯乙烯的形变-温度曲线和模量-温度曲线（示意图）。

4. 膨胀计法是一种测定高聚物玻璃化温度的经典方法，试用玻璃化转变的自由体积理论简述其原理。

5. 有人说“高聚物的玻璃化温度  $T_g$  就是热力学二级转变点  $T_2$ 。”这种说法是否正确？谈谈你对聚合物玻璃化转变的实质以及  $T_g$  的认识，并说明  $T_g$  是如何依赖于测量方法和测试条件的。

6. 在高聚物的相对分子质量（分子量）达几千以上后，为什么流动活化能与相对分子质量（分子量）无关，而黏流温度却与相对分子质量（分子量）有关？

7. 在高聚物的加工中，为了降低高聚物熔体的黏度、增加其流动性，通常采用提高温度和增加剪切速率的方法。问对聚碳酸酯、聚砜、聚乙烯和聚甲醛，各应采取哪一种方法更有效？

8. Williams-Landel-Ferry 方程（简称 WLF 方程）可表示为  $\lg\left(\frac{\tau}{\tau_s}\right) = -\frac{C_1(T-T_s)}{C_2+(T-T_s)}$ ，式中，

$T_s$  为参考温度， $\tau$  和  $\tau_s$  分别是温度为  $T$  和  $T_s$  时链段运动的弛豫时间。可以选择不同的温度作为参考温度，WLF 方程式的形式不变，只是参数  $C_1$ 、 $C_2$  值不同。当选择聚合物的玻璃化温度  $T_g$  作为参考温度时， $C_1$ 、 $C_2$  有近似的普适值， $C_1 = 17.44$ ， $C_2 = 51.6$ 。求选择  $T_g + 50^{\circ}\text{C}$  为参考温度时的参数  $C_1$ 、 $C_2$  值。