



高等学校教材

高分子化学 习题及解答

焦书科 主编



化学工业出版社

教材出版中心

高等学校教材

高分子化学习题及解答

焦书科 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学习题及解答/焦书科主编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 6

高等学校教材

ISBN 7-5025-5664-8

I. 高… II. 焦… III. 高分子化学-高等学校-解
题 IV. 063-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 051544 号

高等学校教材
高分子化学习题及解答

焦书科 主编

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 陈 静 李 军

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 7½ 字数 196 千字

2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5664-8/G · 1479

定 价: 15.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

1990 年,由北京市化学会高分子专业组组织,并由北京七院校共同编写的《高分子化学习题集》出版发行。该书出版后不仅受到了广大读者的欢迎,而且也对教学实践起到了良好的促进作用。近年来由于专业和课程设置正向宽的方向调整,从而使选读高分子化学课程的学生在不断增多;而且高分子化学的内容也因 20 世纪 80 年代以来聚合反应和聚合方法取得了突破性进展作了相应延伸。面对这种现状,多方面要求高分子化学习题集修订再版。

考虑了如上的高分子化学发展和读者的需求状况,编者着重对 1990 年出版的《高分子化学习题集》在内容上和编排上进行了如下修改、补充和插编。

1. 对第一版的内容、文字进行了仔细校正,并增补了一些习题和解答;

2. 在相应章节选入了一些考研试题;

3. 以阐述介绍形式(不是按习题、解答方式)将聚合反应和聚合方法的重要新进展作为独立一节插编在相应章节的习题和解答之后,以使读者进一步开阔视野,了解高分子合成化学的全貌和现状。

相应章节插编的内容是:①在第三章自由基聚合中编入了引发转移终止剂(Iniferter)法、稳定自由基聚合(SFRP)法、原子转移自由基聚合(ATRP)法和自由基可逆加成-碎裂链转移(RAFT)法等所引发的活性自由基聚合的发现、原理、应用和发展;②在第四章离子聚合中编入了活性阴离子聚合的发展和应用,活性阳离子聚合的发现、各基元反应的可控原理

和方法及活性阳离子聚合的应用现状；③在第五章配位聚合中，引入了 20 世纪 80 年代初发现的茂金属催化剂和 1995~1998 年发现的后过渡金属催化剂，并对这些催化剂催化 α -烯烃聚合的特点、性质作出说明和评价；还简要介绍了 α -烯烃活性配位聚合的发现和应用；④在第七章聚合实施方法中编入了近年来出现的多种乳液聚合新技术的原理、特点和应用。

本书第一版情况简介如下。

1986 年 4 月 11 日中国化学会北京分会高分子专业组邀请北京七所高等工科院校在北京化工学院召开了“北京工科高分子化学教学讨论会”共同商定：“应集思广益、发挥各院校特长，通力合作，共同编写一本《高分子化学习题集》，以巩固多年积累的教学经验，进一步促进和深化该课程的教学”。同时议定，编撰原则为：“体现理论结合实际，消化理论与实际运用并重；分章编写，各章习题的数量、深度、范围和覆盖面应与现用教材的相应章节的篇幅、讲授学时相适应；为了启发学生的解题思路、校核答案的正误，各章习题均应作出简要的习题解答”。

按照以上编撰精神，并参照各院校的教学特长，确定本习题集的编写分工如下：

绪论	北京联合大学	王 俊
逐步聚合	北京化纤学院	于静娴、田慕川
	北京航空学院	张复盛、沈 熹
自由基聚合	清华大学	孙以实
离子聚合	北京化工学院	董汝秀
配位聚合	北京化工学院	焦书科、胡力平
	燕山石油化工专科学校	鲍 浪
共聚合	北京工业学院	魏秀贞
聚合实施方法	北京化工学院	焦书科
	山东大学	周长忍
聚合物化学反应	北京化工学院	戚银城

习题和解答的初稿，经各院校试用一届后，1987年4月4日在北京化工学院再次召开了“高分子化学习题集编撰研讨会”，就选题的类型、内容、深浅程度、取材、覆盖面、编写体例和风格以及解题方法等逐章进行了讨论和审核，提出了修改意见，并责成焦书科教授和孙以实教授统一修改、审校，最后统（主）编成书。

限于编者的学术水平，本习题集在拟题和答案选取、编排方式和文字表达方面可能会有错误或不妥之处，敬希读者指正。

本习题集的再版得到了北京化工大学教材基金的资助和化学工业出版社的支持，在此一并致谢。

主编 焦书科

2004年2月

内 容 提 要

本习题集是按高校理工科通用的高分子化学教材内容和顺序分章列题，共分绪论、逐步聚合、自由基聚合、离子聚合、配位聚合、共聚合、聚合反应实施方法和聚合物化学反应八章。各章习题的数量、深度、范围和覆盖面均与教材的相应章节相匹配。所拟习题着重体现对基本原理的理解、消化和具体运用；某些习题侧重对实际问题的综合分析和解题思路，少数题目需借助参考资料作出回答，以培养训练学生查阅文献和解决实际问题的能力。为了进一步开阅读者的视野并有助于学生考研和从研，再版时还选入了一些考研试题、并在部分章节之后补述了相应聚合反应和方法近年来取得的重要进展。

本习题集可作为高校理工科和师范院校高分子化学课程的教学学习题，也可作为高分子科学与工程专业师生的教学参考资料，还可供该专业的考研和在研的研究生参考。

目 录

第一章 绪论	1
一、习题	1
二、解答	4
第二章 逐步聚合	15
一、习题	15
二、解答	21
第三章 自由基聚合	38
一、习题	38
二、解答	45
三、自由基聚合新进展——活性自由基聚合	75
第四章 离子聚合	93
一、习题	93
二、解答	96
三、离子聚合新进展——活性离子聚合	113
第五章 配位聚合	126
一、习题	126
二、解答	130
三、配位聚合新进展	149
第六章 共聚合	157
一、习题	157
二、解答	163

第七章 聚合实施方法	183
一、习题	183
二、解答	185
三、乳液聚合新技术	193
 第八章 聚合物化学反应	 205
一、习题	205
二、解答	208

第一章 绪 论

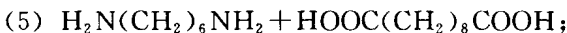
一、习题

1. 与低分子化合物相比，高分子化合物有什么特征？
2. 何谓高分子化合物？何谓高分子材料？
3. 何谓高聚物？何谓低聚物？
4. 简要解释重复单元、结构单元、单体单元、单体和聚合度的含义。
5. 什么是三大合成材料？写出三大合成材料中各主要品种的名称、单体聚合的反应式，并指出它们分别属于连锁聚合还是逐步聚合。
6. 能否用蒸馏的方法提纯高分子化合物？为什么？
7. 什么叫热塑性？什么叫热固性？试举例说明。
8. 什么叫等规（全同立构）、间规（间同立构）和无规聚合物？试举例说明之。
9. 何谓聚合物的序列结构？写出聚氯乙烯可能的序列结构。
10. 高分子链结构形状有几种？它们的物理、化学性质有何不同？
11. 何谓相对分子质量的多分散性？如何表示聚合物相对分子质量的多分散性？试分析聚合物相对分子质量多分散性存在的原因。
12. 聚合物的平均分子量有几种表示方法，写出其数学表达式。
13. 数均分子量 $\overline{M}_n$ 和重均分子量 $\overline{M}_w$ 的物理意义是什么？试证明 $\overline{M}_w \geq \overline{M}_n$ 。

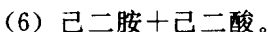
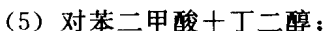
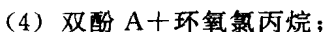
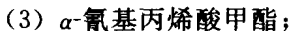
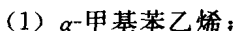
14. 聚合度和相对分子质量间有什么关系？计算中对不同聚合反应类型的聚合物应注意什么？试举例说明。

15. 如何用实验测定一未知单体的聚合反应是以逐步聚合还是按连锁聚合机理进行的。

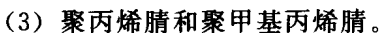
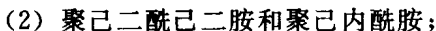
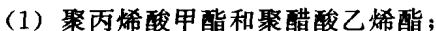
16. 写出下列单体形成聚合物的反应式。指出形成聚合物的重复单元、结构单元、单体单元和单体，并对聚合物命名，说明属于何类聚合反应。



17. 试写出下列单体得到链状高分子的重复单元的化学结构。

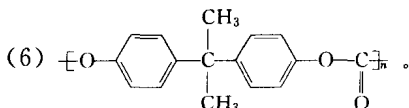


18. 写出下列各对聚合物的聚合反应方程式，注意它们的区别。

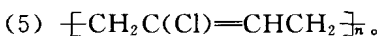
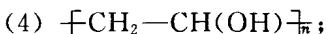
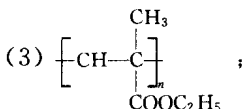


19. 写出下列聚合物的名称、单体和合成反应式。





20. 请写出以下聚合物按 IUPAC 系统命名法和通俗命名法的名称。



21. 有下列所示三成分组成的混合体系。

成分 1: 质量分数=0.5, 相对分子质量= 1×10^4

成分 2: 质量分数=0.4, 相对分子质量= 1×10^5

成分 3: 质量分数=0.1, 相对分子质量= 1×10^6

求这个混合体系的数均分子量 $\overline{M}_n$ 和重均分子量 $\overline{M}_w$ 及相对分子质量分布宽度指数。

22. 根据表 1-1 所列的数据, 试计算聚氯乙烯、聚苯乙烯、涤纶、尼龙-66、聚丁二烯及天然橡胶的聚合度。根据这六种聚合物的相对分子质量和聚合度数据来看塑料、纤维和橡胶有什么差别?

表 1-1 常用聚合物相对分子质量示例

塑 料	相对分子质量 / $\times 10^4$	纤 维	相对分子质量 / $\times 10^4$	橡 胶	相对分子质量 / $\times 10^4$
低压聚乙烯	6~30	涤纶	1.8~2.3	天然橡胶	20~40
聚氯乙烯	5~10	尼龙-66	1.2~1.3	丁苯橡胶	15~20
聚苯乙烯	10~30	维尼龙	6~7.5	顺丁橡胶	25~30
聚碳酸酯	2~8	纤维素	50~100	氯丁橡胶	10~12

二、解答

1. 与低分子化合物相比，高分子化合物有以下主要特征：

(1) 高分子化合物相对分子质量很大（通常在 10 000 以上），分子往往由许多相同的结构单元通过共价键重复连接而成；

(2) 即使是一种“纯”的高分子化合物，它也是化学组成相同而相对分子质量不等、结构不同的同系聚合物的混合物，它具有分子量和结构的多分散性；

(3) 高分子化合物的分子有几种运动单元；

(4) 高分子化合物的结构非常复杂，需用一次、二次和三次结构来描述它。一次结构是指一个大分子链中所包含的结构单元和相邻结构单元的立体排布。二次结构是指单个大分子链的构象或聚集态类型。三次结构是指形成复杂的高分子聚集体中大分子的排列情况。

2. 高分子化合物是指由多种原子以相同的，多次重复的结构单元通过共价键连接起来的、通常是 $10^4 \sim 10^8$ 的大分子所组成的化合物。

高分子材料是指以高分子化合物为基本原料，加入适当助剂，经过一定加工制成的材料。

3. 物理化学性能不因相对分子质量不同而变化的高分子化合物称为高聚物。反之，其物理、化学性能随相对分子质量不同而变化的聚合物称为低聚物。但也有将相对分子质量大于 10 000 的聚合物称为高聚物，相对分子质量低于 10 000 的聚合物称为低聚物。

4. 聚合物中化学组成相同的最小单位称为重复单元（又称重复结构单元或链节）。

构成高分子链并决定高分子结构以一定方式连接起来的原子组合称为结构单元。

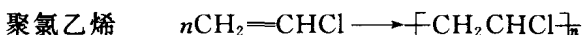
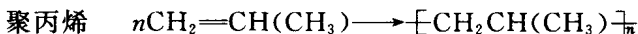
聚合物中具有与单体相同化学组成而不同电子结构的单元称为单体单元。

带有某种官能团、并具聚合能力的低分子化合物，或能形成高分子化合物中结构单元的低分子化合物称为单体。

高分子链中重复单元的重复次数称为聚合度。

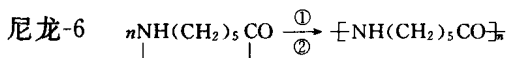
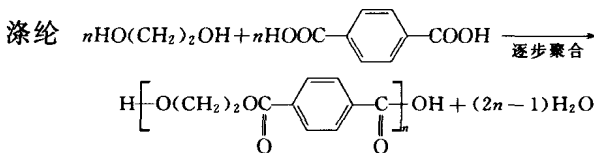
5. 三大合成材料是指合成塑料、合成纤维和合成橡胶。

(1) 合成塑料的主要品种有：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯等。



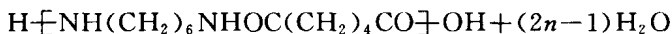
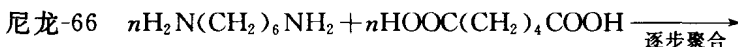
上述四种单体的聚合反应均属连锁聚合反应。

(2) 合成纤维的主要品种有：涤纶（聚对苯二甲酸乙二醇酯）、锦纶（尼龙-6 和尼龙-66）、腈纶（聚丙烯腈）。



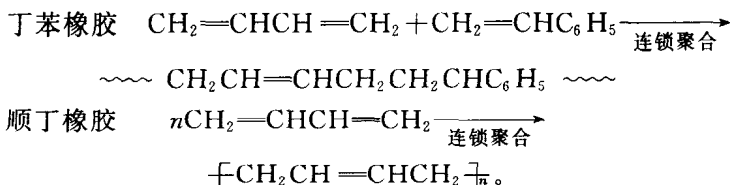
① 用水作引发剂属于逐步聚合。

② 用碱作引发剂属于连锁聚合。



实际上腈纶常是与少量其他单体共聚的产物，属连锁聚合。

(3) 合成橡胶主要品种有丁苯橡胶，顺丁橡胶等。



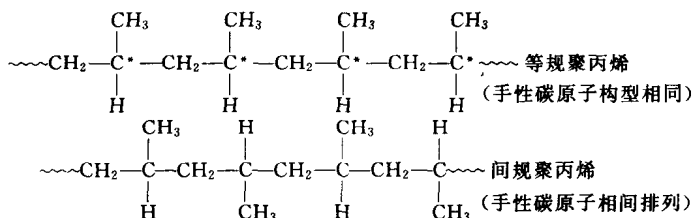
6. 不能。由于高分子化合物分子间作用力往往超过高分子主链内的键合力，所以当温度升高达到气化温度以前，就发生主链的断裂或分解，从而破坏了高分子化合物的化学结构，因此不能用精馏的方法来提纯高分子化合物。所以高分子化合物只以液态和固态两种状态存在。

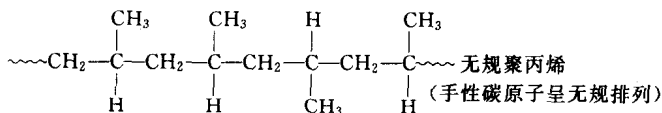
7. 热塑性一般是指线形或支链形聚合物具有可反复加热软化或熔化而成型的性质，如聚乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物具有热塑性。

热固性是指线形聚合物在加热或外加交联剂存在下发生交联反应形成不溶不熔交联聚合物的性质。环氧树脂、酚醛树脂、天然橡胶等均属热固性聚合物。

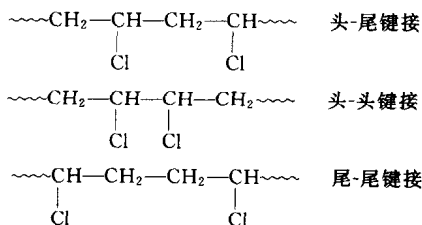
8. 聚合物分子链由相同构型链节 (*R*、*S* 或 *l*-构型、*d*-构型) 连接而成的聚合物称为等规 (或称全同立构) 聚合物。聚合物分子链由 *R*、*S* 链节交替联接而成的聚合物称间规或称间同立构聚合物。聚合物分子链中 *R* 和 *S* 呈无规排列的聚合物称无规聚合物。

以聚丙烯为例





9. 聚合物序列结构是指聚合物大分子结构单元的键接顺序。
聚氯乙烯可能的序列结构有



10. 高分子链的形状主要有直线形、支链形和网状体形三种，其次有星形、梳形、梯形等（它们可视为支链形或体形的特例）。

直线形和支链形高分子靠范德华力聚集在一起，分子间力较弱。宏观物理性质表现为密度小、强度低。聚合物具有热塑性，加热可熔化，在溶剂中可溶解。其中支链形高分子由于支链的存在使分子间距离较直线形的大，故各项指标如结晶度、密度、强度等比直线形的低，而溶解性能更好，其中对结晶度的影响最为显著。

网状体形高分子分子链间形成化学键，其硬度、力学强度大为提高。其中交联程度低的具有韧性和弹性，加热可软化但不熔融，在溶剂中可溶胀但不溶解。交联程度高的，加热不软化，在溶剂中不溶解。

11. 聚合物是相对分子质量不等的同系物的混合物，其相对分子质量或聚合度是一平均值。这种相对分子质量的不均一性称为相对分子质量的多分散性。相对分子质量多分散性可以用重均分子量和数均分子量的比值来表示。这一比值称为多分散指数，其符号为 HI 。即 $HI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ 。分子量均一的聚合物其 HI 为 1。 HI 越大则聚

合物相对分子质量的多分散程度越大。

相对分子质量多分散性更确切的表示方法可用相对分子质量分布曲线表示。以相对分子质量为横坐标,以所含各种分子的质量或数量百分数为纵坐标,即得相对分子质量的质量或数量分布曲线。相对分子质量分布的宽窄将直接影响聚合物的加工和物理性能。

聚合物相对分子质量多分散性产生的原因主要由聚合物形成过程的统计特性所决定。

12.

(1) 数均分子量 $\bar{M}_n$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum W_i / M_i} = \sum \tilde{N}_i M_i$$

(2) 重均分子量 $\bar{M}_w$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum \tilde{W}_i M_i$$

以上两式中 N_i 、 W_i 、 M_i 分别代表体系中 i 聚体的分子数、质量和相对分子质量。 $\sum N_i$ 、 $\sum W_i$ 和 $\sum M_i$ 分别代表对相对分子质量不等的所有分子,从 i 等于 1 到无穷的总和, $\tilde{N}_i$ 和 $\tilde{W}_i$ 分别代表 i 聚体的分子分率和质量分率。

(3) 黏均分子量 $\bar{M}_v$

$$M_v = \left(\frac{\sum W_i M_i^\alpha}{\sum W_i} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

式中, α 是高分子稀溶液特性黏度-相对分子质量关系式中的系数,一般为 0.5~0.9。

13. 数均分子量 $\bar{M}_n$ 的物理意义是各种不同相对分子质量的分子所占的分数与其相对应的相对分子质量乘积的总和。

重均分子量 $\bar{M}_w$ 的物理意义是各种不同相对分子质量的分子所占的质量分数与其相对应的相对分子质量乘积的总和。

设 M_i 为 i 聚体的相对分子质量,则 $\sum (M_i - \bar{M}_n)^2 \tilde{N}_i \geq 0$