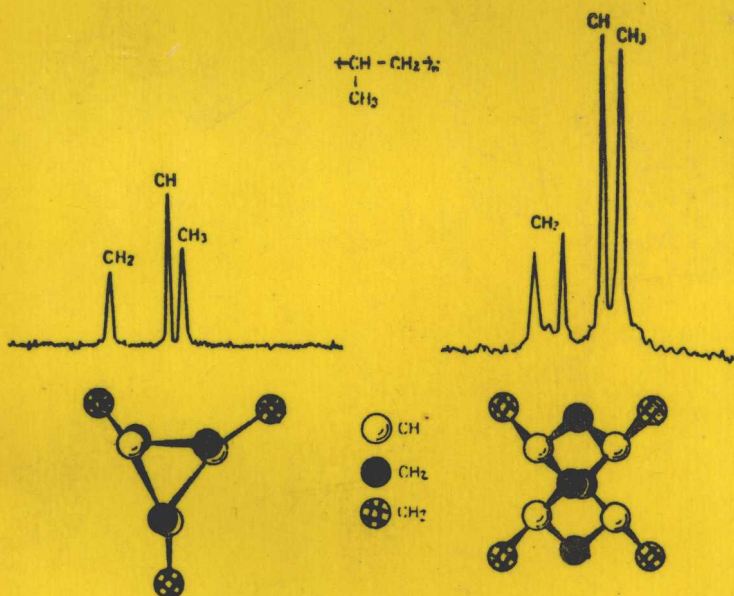


高分子科学习题集

顾雪蓉 朱育平 杨昌正 编译
杨昌正 审校



南京大学出版社

高分子科学习题集

顾雪蓉 朱育平 杨昌正 编译

杨昌正 审校

江苏工业学院图书馆
藏书章

南京大学出版社

1990 · 南京

责任编辑：王兆先

高分子科学习题集

顾雪蓉 朱育平 杨昌正 编译
杨昌正 审校

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏省新华书店发行 江苏阜宁印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：10.125 字数：260千

1990年11月第1版 1990年11月第1次印刷

印数：1—3000

ISBN 7-305-00710-2

O·42 定价：4.40元

序 言

支撑现代高分子工业的高分子科学，包括基础理论、应用和工程学诸方面，是一门幅度广阔的学科。虽然人类将高分子作为科学来认识迄今只有60余年的历史，但是它已经对高分子工业的飞速发展起着十分重要的作用。现在高分子科学的基础已经建立，并在此基础上正向着设计新材料和探索生命之谜的方向发展。

无疑高分子科学的基础理论是该学科的基石。在分子领域中工作的人们，无论是高等学校中的教师和学生，研究机构中的研究人员，还是从事工业生产的科技人员，不断加深理解该学科的基础理论至关重要。因此，提供和更新高分子科学基础理论书籍仍是一项重要的任务。以高分子学科的教科书而言，目前我国自编出版的不下十余种，加上翻译本就更多，实验教材也有几本。但却没有出版过一本系统的高分子科学学习题集。无论哪门学科，学习基础理论都少不了习题演习这一环节。我们在从事高分子学科的教学过程中，深感习题练习这一环节的重要，它不仅能检验理论知识的掌握程度，而且在解答习题过程中又能起复习、总结和深化理论知识的作用。由此萌发出编写一本高分子科学学习题集的心愿。

1985年日本高分子学会编的“高分子科学演习”出版，该书由54名日本各大学和研究所中从事高分子科学工作的教授、副教授们执笔。他们收集和参考了几乎日本所有大学研究生院的高分子学科入学试题，经筛选和整理而编成。全书分五章，包括高分

子化学、物理和加工的基本内容。每章都有指出该章重点的前言，每节都先举以例题阐明基本概念，然后精选数道习题给读者练习，并将习题答案附于书末。书中还穿插一些小专栏，介绍一些名词和有关知识。该书内容全面，编写方式新颖，习题难易幅度较宽。读者通过解题可以加强对高分子科学基础理论的理解达到温故而知新的目的。

本习题集以该书为基础，并补充 George Odian 所编《Principles of Polymerization》一书和其他教科书中的部分习题，经过翻译，修改和增删而编成，力求更适合于我国读者的需要。但愿本习题集对于大专院校高分子专业的大学生、研究生以及在学习高分子基础理论的科技人员能起到辅助教材的作用。

本书编译过程中，得到高分子教研室领导和同志们的关怀与帮助，南京大学出版社时惠荣、王兆先、陆西骋同志对本书出版给予大力支持，王丽明同志绘制了全部插图，在此一并致以衷心感谢。由于编译者水平有限，加之时间仓促，如有错误和欠妥之处，切望广大读者批评指正。

编译者 1987年7月

2

目 录

I. 高分子合成	(1)
前言	(1)
1. 单体的合成	(3)
2. 高分子工业	(7)
3. 高分子合成的基础	(11)
4. 缩聚与开环聚合	(18)
5. 加(成)聚(合)	(25)
6. 自由基聚合	(32)
7. 离子型聚合	(40)
8. 共聚合	(46)
习题	(54)
II. 高分子反应	(82)
前言	(82)
1. 官能团的变换	(84)
2. 催化作用	(89)
3. 交联	(90)
4. 接枝共聚与嵌段共聚	(94)
5. 高分子的分解	(95)
6. 测定蛋白质的结构	(98)
7. 酶的作用	(102)
习题	(104)

Ⅲ. 高分子物性	(114)
前言	(114)
1. 单根链的形态与多样性	(115)
1.1 高斯链的尺寸	(115)
1.2 受限内旋转链的尺寸	(117)
2. 稀溶液	(122)
2.1 溶液热力学	(122)
2.2 光散射	(126)
2.3 扩散	(130)
2.4 粘性	(132)
3. 力学性质	(134)
3.1 力学中的热力学	(134)
3.2 粘弹性	(138)
3.3 魏森贝格效应和巴罗斯效应	(145)
3.4 WLF方程	(148)
4. 热性能	(151)
5. 成形加工	(155)
习题	(160)
Ⅳ. 高分子结构	(168)
前言	(168)
1. 高分子分类	(170)
2. 微结构	(171)
2.1 立构规整性	(171)
2.2 平均链长	(174)
3. 量子化学和高分子	(176)
4. 结晶结构和非晶结构	(187)
4.1 结晶结构	(187)
4.2 形态学	(191)
4.3 熔融	(197)
4.4 构象	(199)

习题	(201)
----------	-------

V. 高分子的特性表征(208)

前言.....	(208)
1. 分子量及分子量分布	(210)
2. 渗透压	(216)
3. 光散射	(220)
4. 沉降·扩散	(224)
5. 粘度	(227)
6. GPC.....	(229)
7. 网络·支化作用	(232)
习 题.....	(236)

习题答案(242)

I. 高分子合成.....	(242)
Ⅰ. 高分子反应.....	(281)
Ⅱ. 高分子物性.....	(291)
Ⅲ. 高分子结构.....	(302)
V. 高分子的特性表征.....	(308)

专 栏

高分子科学	(6)	共聚物的性质与用途.....	(137)
高分子材料	(10)	成形方法.....	(160)
合成纤维	(17)	合成橡胶.....	(176)
感光性高分子	(93)	宏观单纤维.....	(195)
天然高分子.....	(101)	SI单位和分子量.....	(213)



I. 高分子合成

前 言

高分子化合物（聚合物）是由构成结构单元的简单化合物，即单体主要通过共价键相连而组成。这种合成高分子的反应就是聚合反应。石油化学工业的发展提供了各式各样的单体，又由于聚合催化剂的开发，从而能合成出各种高分子化合物。

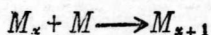
在本章第1节“单体的合成”中，将指出高分子化合物的原料是通过怎样的过程制备得到的。以石油化学工业为后盾的高分子工业正在迅速发展，大量地生产出合成纤维、合成橡胶、塑料等优良的人造原料。在第2节“高分子工业”中，为了了解高分子工业的发展，讨论了关于产量和用途方面的问题。

第3节起开始讨论聚合反应，在“高分子合成的基础”中介绍了聚合反应中两大类型的逐步反应和连锁反应的特征。通过逐步反应结合而生成的二聚体，三聚体，……X聚体都带有与单体同样的官能团，相互可以反应，所以这种聚合反应通常表示为：



式中 M 是重复单元或者单体。逐步聚合反应包含放出低分子化合物的缩聚反应和无低分子放出的聚加成反应，还有重复加成与缩合的加成—缩合反应。

连锁聚合中，正在生长着的末端，以某种方式被活化，反应的另一方大多是单体，所以通常可以下式表示：



连锁聚合反应又可分成象乙烯类或者双烯类化合物那样的反复加成的加(成)聚(合), 改变原子连接序列的异构化聚合, 以及由环状单体开环的开环聚合等类型。若按末端活性的类型分, 可分为自由基聚合, 阳离子聚合、阴离子聚合。

“缩聚与开环聚合”(第4节)这两种聚合方法, 从机理上看, 前者属于逐步聚合, 后者为链锁聚合, 两者截然不同。但是, 它们都是制备主链含有碳以外元素的高分子的重要反应。特别是前者, 分子量随反应进行而不断增大。

“加(成)聚(合)”(第5节)是连锁聚合的一种典型代表, 一般包括四个基本反应: ①引发; ②增长; ③终止; ④链转移。聚合的中心是增长反应, 即单体一个接一个地加到活性生长链上, 但是活性生长点的浓度是由引发反应引起的生成速度与终止反应引起的失活速度之间的关系所决定。在这种聚合反应中, 引发反应除了在聚合中不断发生的缓慢引发体系外, 还有单体与引发剂一混合, 引发反应立即结束的迅速引发体系。不论哪种体系, 都能分成活性链数目与聚合时间无关的稳态聚合体系和随聚合时间变化的非稳态体系。

目前, 合成高分子几乎有一半是通过“自由基聚合”(第6节)而制备。根据聚合实施方式可分为本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合。总之, 掌握聚合速度和生成聚合物的聚合度如何随引发剂量、温度、单体浓度等条件而变化的基本关系是非常重要的。

“离子型聚合”(第7节)分为阳离子、阴离子、配位阴离子聚合。对于这些, 要求有不同于一般理论的专门知识。催化剂和立构规整性的关系也是离子聚合的重要课题。因为100%等规或者间规聚合物是罕见的, 所以用聚合物中两个或三个单体单元, 即二单元组和三单元组的立构规整度作为有规立构性的尺度。

(8 “共聚合”(第8节)就是两种或者两种以上的单体混合而进行的聚合。两组分体系经链锁共聚得到的共聚物组成,受四个基元反应速度控制。而活性生长链末端和单体种类的组合决定了四个基元反应的速度。进一步说,若增长活性中心的浓度处于稳态,那么共聚物的组成比就只取决于加入单体的组成比和两种单体的反应活性比。在可以忽略单体中取代基的空间效应时,增长反应的速度常数通常受其共轭效应和极性效应所控制。若用Alfrey—Price方程式,前者能以 Q 值,后者以 e 值形式表示。 Q 值与 e 值可通过单体的活性比求得,可用来预测单体的聚合性、共聚性。根据共聚的数据也能够标出链分布。

1. 单体的合成

【例题1】 写出工业上制造下列物质的工序,说明各工序中所包含的化学反应。

①醋酸

②丙烯腈

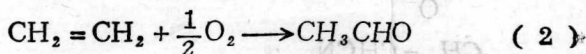
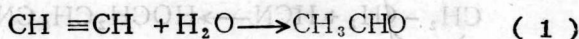
③ ε -己内酰胺

【解答】

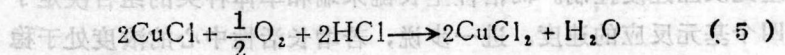
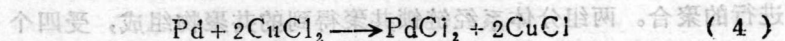
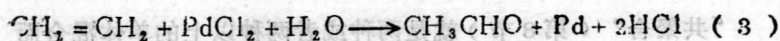
①醋酸

a) 乙醛氧化法:

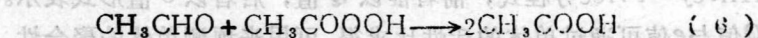
原料乙醛最早用乙醇脱氢或者氧化脱氢法制备,后来用乙炔水合〔(1)式〕法制备。现在用乙烯直接制乙醛的瓦克法(Wacker Process)〔(2)式〕。



瓦克法用 PdCl_2 和 CuCl_2 作催化剂,共有下面三步反应:



用空气或者氧气氧化乙醛,通常不用催化剂(也有用Co或Mn的醋酸盐作催化剂的),按中间阶段生成过醋酸的自由基反应进行。

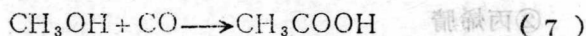


b) 烷烃或烯烃氧化法:

这是用醋酸锰作催化剂,将正丁烷、正丁烯、轻汽油氧化分解成醋酸的方法,在美国颇为盛行。得率约60%,但是蚁酸、丙酸、丁酸、乙醛、丙酮等副产物很多。

c) 甲醇羰基化法:

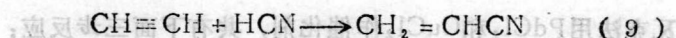
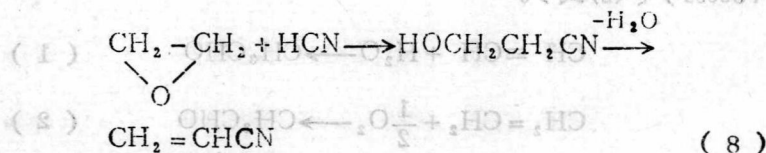
由德国BASF公司发明,用 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 与 CoI_2 作催化剂,如下式那样合成醋酸,此法自1960年后盛行起来。



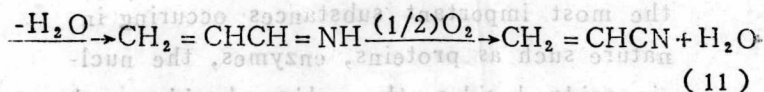
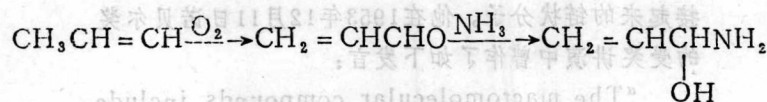
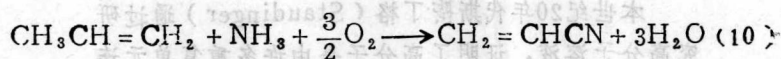
此反应的缺点是反应速度慢,但是由于美国孟山都Monsanto公司发明了铑和碘组合的高活性催化剂,1970年工业化以来,现在世界上2/3的醋酸都用此法制备。

② 丙烯腈

过去是用环氧乙烷与氰化氢〔(8)式〕或者乙炔与氰化氢〔(9)式〕反应制造的。

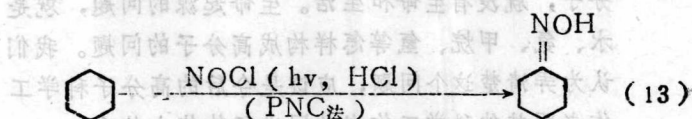
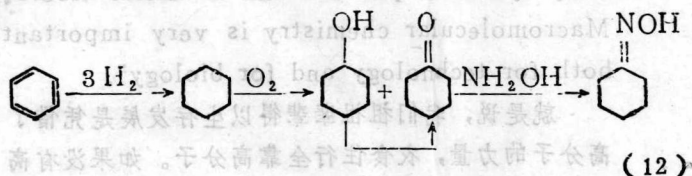


自从1957年索亥俄(Sohio)法〔(10)式〕被发明以来, 该法已成为主流。催化剂当初用Bi—Mo系, 此后用 UO_2 — Sb_2O_3 系, 现在大多用Fe—Bi系。已明确反应机理如(11)式所示, 首先生成醛, 与氨反应, 经亚氨而生成丙烯腈。

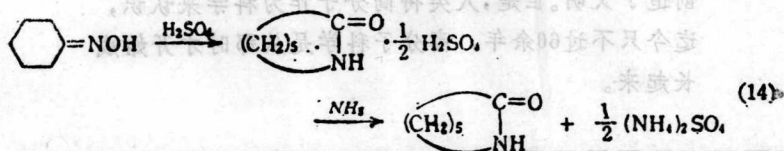


③ ϵ -己内酰胺

a) 环己酮肟的贝克曼重排法(Backmann Rearrangement):
环己酮肟是用下面两种方法制备的。



用硫酸作催化剂, 环己酮肟的贝克曼重排很容易进行。



高分子科学

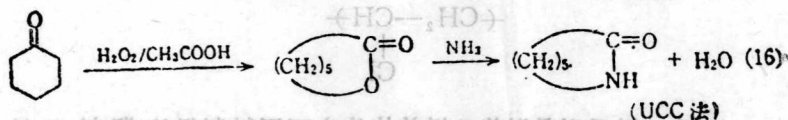
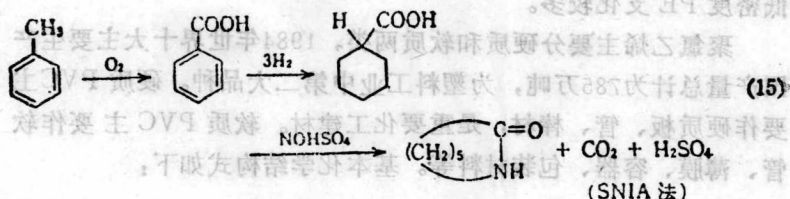
本世纪20年代斯陶丁格 (Staudinger) 通过研究高分子溶液, 证明了高分子是由许多重复单元连接起来的链状分子。他在1953年12月11日诺贝尔奖的获奖讲演中曾作了如下发言:

"The macromolecular compounds include the most important substances occurring in nature such as proteins, enzymes, the nucleic acids, besides, the polysaccharides such as cellulose, starch and pectins, as well as rubber, and lastly the large number of new, fully synthetic plastics and artificial fibers. Macromolecular chemistry is very important both for technology and for biology".

就是说, 我们祖祖辈辈得以生存发展是凭借了高分子的力量, 衣食住行全靠高分子。如果没有高分子, 就没有生命和生活。生命起源的问题, 就是水、氨、甲烷、氢等怎样构成高分子的问题。我们认为弄清楚这个问题, 应该是今后的高分子科学工作者同其他科学工作者共同进行的伟大使命。

也就是说, 我们借助高分子进化到现在, 劳动创造了文明。但是, 人类将高分子作为科学来认识, 迄今只不过60余年, 高分子科学是从那时才开始成长起来。

5) 不经过环己烷的方法:



这些方法具有可以避免a)法中生成大量硫酸铵副产物的优点

2. 高分子工业

【例题 2】塑料工业、合成纤维工业和合成橡胶工业是高分子工业的三大支柱。请写出近年来世界上这三大工业中产量居前三位的聚合物种类，这些聚合物的主要用途和基本化学结构。

【解答】近50年来高分子材料工业蓬勃发展，总产量按体积计已超过钢铁。以1984年为例，世界塑料总产量达7322万吨，合成纤维（不包括纤维素纤维）为1185万吨，合成橡胶是900多万吨。1985年合成橡胶达1291万吨。

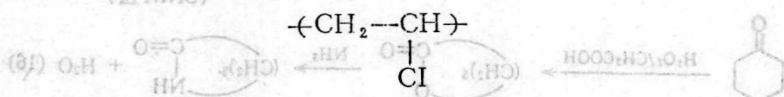
塑料工业中，产量居前三位的是：①聚乙烯(PE)；②聚氯乙烯(PVC)；③聚苯乙烯系列(PS)与聚丙烯(PP)。

聚乙烯又分高压法制得的低密度聚乙烯和低压法制得的高密度聚乙烯。1984年世界十大主要生产国的产量合计达134万吨，占合成材料之首。低密度PE主要用于制薄膜和软质容器。高密度PE主要用作硬质容器、板材、薄膜、电缆包皮、单丝和合成木材、合成纸等。基本化学结构式如下：

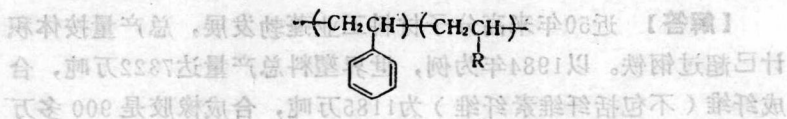


低密度 PE 支化较多。

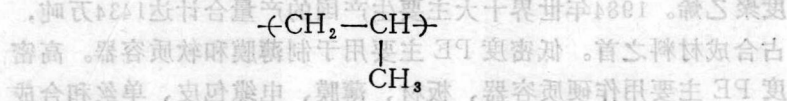
聚氯乙烯主要分硬质和软质两类，1984年世界十大主要生产国产量总计为785万吨，为塑料工业中第二大品种。硬质 PVC 主要作硬质板、管、棒材，是重要化工建材。软质 PVC 主要作软管、薄膜、容器、包装材料等。基本化学结构式如下：



聚苯乙烯系列是以苯乙烯单体为主要原料制得的塑料之总称。大致可分为以下几种：①成形材料；②发泡材料；③丙烯腈—苯乙烯共聚物（通称 AS 树脂），丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物（通称 ABS 树脂）。无论哪种，都不是纯聚苯乙烯构成，大多是与其他单体共聚的产物。1984年世界十大主要生产国总产 514 万吨。PS 系列主要用作电气工业材料、包装材料、日用品等。其中 ABS 树脂在车辆方面的用途日益增加。聚苯乙烯系列的基本结构如下式：



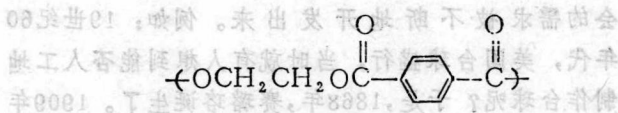
聚丙烯是后起之秀，发展迅速。1984年世界十大主要生产国的产量合计达516万吨，赶上了聚苯乙烯系列，二者并列第三位。主要用作包装运输材料（包括容器与薄膜）、日用器具、纤维材料。基本化学结构如下：



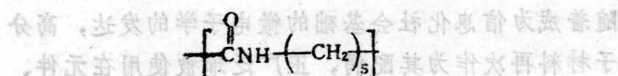
合成纤维工业中产量居前三位的是：①聚脂纤维（我国称作

涤纶)；②尼龙类(我国称锦纶)；③聚丙烯腈系列(我国称作腈纶)。

聚脂纤维长期居合成纤维之首。1984年世界总产量达600万吨。其中，长丝与短纤维的比例大约为3:4。主要作为衣料、工业用布、轮胎帘子线和电影胶卷及磁带的片基。基本化学结构式为：



“尼龙”是线形聚酰胺的商品名，有尼龙6、66、610等许多种类。产量最大的是尼龙6与66。1984年世界总产量为331万吨。长纤维占压倒多数，主要用于制造轮胎帘子线，少量用于衣着、织物。尼龙6的基本化学结构式如下：



聚丙烯腈系列纤维1984年世界总产量为233万吨，绝大部分是短纤维，长纤维只占1%左右，这也是它的特点。其性能似羊毛，因而主要与羊毛、棉或其他纤维混纺，制成织物、地毯等，还可作为棉絮使用。

合成橡胶工业中，居前三位的品种是：①丁苯橡胶(SBR)；②顺丁橡胶(BR)；③聚异戊二烯橡胶(IR)。

丁苯橡胶为苯乙烯与丁二烯的共聚物，1985年世界总产量为728万吨多点，BR是顺式1,4-聚丁二烯，1985年世界总产量为184万吨左右。IR性能与结构几乎与天然橡胶完全相同，因而又叫合成天然橡胶。1985年世界总产量为138万吨。这些合成橡胶主要用作汽车轮胎，所以称作通用橡胶。产量占前三位以后的合成橡胶，如乙丙橡胶、丁基橡胶、氯丁橡胶等等，产量大大低于上