



“十一五”高等学校材料类专业规划教材
《高分子科学教程》配套学习参考书

高分子物理 习题集

徐世爱/主编 张德震 余若冰/编写



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



“十一五”高等学校材料类专业规划教材

《高分子科学教程》配套学习参考书

高分子物理 习题集

徐世爱/主编 张德震 余若冰/编写



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

高分子物理习题集/徐世爱主编. —上海:华东理工大学出版社,
2007.7

ISBN 978-7-5628-2051-2

I. 高… II. 徐… III. 高聚物物理学—高等学校—习题
IV. O631.2-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 054050 号

“十一五”高等学校材料类专业规划教材

《高分子科学教程》配套学习参考书

高分子物理习题集

主 编 / 徐世爱

责任编辑 / 胡 景

责任校对 / 张 波

封面设计 / 王晓迪

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 江苏通州市印刷总厂有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 15.5

字 数 / 421 千字

版 次 / 2007 年 7 月第 1 版

印 次 / 2007 年 7 月第 1 次

印 数 / 1—4050 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2051-2/TQ·116

定 价 / 28.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

内 容 简 介

本书是以韩哲文主编的教材《高分子科学基础》中的高分子物理部分为依据,编写而成的配套习题集。

书中各章顺序与教材相同。本书包括各章的内容提要,知识要点,学习基本要求;选择了一些有代表性或有一定难度的例题进行解答、分析和讨论,同时对教材中个别较难习题也进行了选解分析;每章均选编了大量的习题供学生练习。

本书可作为高分子化学专业、高分子物理专业、高分子材料专业等与高分子科学相关专业本科生的学习参考书。

前 言

学生在学习“高分子物理”课程的过程中,普遍感到缺少一本与教学内容相近的学习参考书,特别是大部分同学都觉得可供练习的习题太少,不便于复习和巩固所学知识。为此,我们结合多年来的教学实践体会,编写了这本学习辅导书。

本书是学习辅导性的参考书,学生在使用该书时,首先应注重对课堂教学的理解和教材内容的掌握,切不可舍本逐末,仅仅为了应付考试而陷于题海战术,这样对牢固掌握专业基础知识是毫无益处的。

全书共分4章,编排顺序对应于教材《高分子科学教程》的第7~10章,由于第11章“聚合物的电学性能和热学性能”不是教学的重点,而第12章“聚合物的成型加工”设置了单独的课程讲授,因此本书中没有涉及这两章的内容。为了便于部分考研同学复习,本书附录里选编了近年来华东理工大学硕士研究生入学考试的试题(高分子物理部分)和部分“高分子物理”课程期末考试试题。

本书题型的选择和难易程度的安排,都是由几位老师根据多年的教学经验以及参考各种版本的教材,经过仔细斟酌和认真考虑后确定的。本书由徐世爱主编,第1章由余若冰撰写,第3章由张德震撰写,徐世爱撰写第2章和第4章以及各章的内容提要、知识要点和学习要求,并为附录中的试卷提供了部分参考答案。全书由徐世爱统稿。

由于编者水平有限,书中难免存在缺点和错误,敬请同行和读者批评指正。

编 者

2006年11月

目 录

(28)	2.5
(30)	3.1
(31)	3.2
(33)	3.3
(34)	3.4
第 1 章 聚合物的结构	(1)
1.1 内容提要	(1)
1.2 知识要点	(1)
1.2.1 高分子链的近程结构	(1)
1.2.2 高分子链的远程结构	(2)
1.2.3 聚合物分子间的相互作用	(2)
1.2.4 聚合物的晶态结构	(2)
1.2.5 聚合物的非晶态结构	(3)
1.2.6 聚合物的取向态结构	(3)
1.2.7 聚合物的液晶态结构	(4)
1.3 学习要求	(4)
1.3.1 高分子链的近程结构	(4)
1.3.2 高分子链的远程结构	(4)
1.3.3 聚合物分子间的相互作用	(5)
1.3.4 聚合物的晶态结构	(5)
1.3.5 聚合物的非晶态结构	(5)
1.3.6 聚合物的取向态结构	(5)
1.3.7 聚合物的液晶态结构	(5)
1.4 例题解析	(6)
1.5 习题	(14)
1.6 参考答案	(38)
第 2 章 聚合物的分子运动	(66)
2.1 内容提要	(66)
2.2 知识要点	(66)
2.2.1 聚合物的力学状态和热转变	(66)
2.2.2 聚合物的玻璃化转变	(66)
2.2.3 聚合物熔体的流变性	(67)
2.3 学习要求	(68)
2.3.1 聚合物的力学状态和热转变	(68)
2.3.2 聚合物的玻璃化转变	(68)
2.3.3 聚合物熔体的流变性	(68)
2.4 例题解析	(68)
2.5 习题	(77)

2.6 参考答案	(85)
第3章 高分子溶液	(103)
3.1 内容提要	(103)
3.2 知识要点	(103)
3.2.1 聚合物的溶解	(103)
3.2.2 高分子溶液的热力学性质	(103)
3.2.3 聚合物相对分子质量的测定	(104)
3.2.4 聚合物相对分子质量分布	(105)
3.2.5 聚合物浓溶液	(106)
3.3 学习要求	(106)
3.3.1 聚合物的溶解	(106)
3.3.2 高分子溶液的热力学性质	(106)
3.3.3 聚合物相对分子质量的测定	(106)
3.3.4 聚合物相对分子质量分布	(107)
3.3.5 聚合物浓溶液	(107)
3.4 例题解析	(107)
3.5 习题	(119)
3.6 参考答案	(134)
第4章 聚合物的力学性能	(160)
4.1 内容提要	(160)
4.2 知识要点	(160)
4.2.1 描述力学性质的基本物理量	(160)
4.2.2 聚合物的高弹性	(162)
4.2.3 聚合物的黏弹性	(162)
4.2.4 聚合物的力学强度	(163)
4.3 学习要求	(164)
4.3.1 描述力学性质的基本物理量	(164)
4.3.2 聚合物的高弹性	(164)
4.3.3 聚合物的黏弹性	(164)
4.3.4 聚合物的力学强度	(165)
4.4 例题解析	(165)
4.5 习题	(178)
4.6 参考答案	(187)
附录1 华东理工大学硕士研究生入学考试试题选编及解答(高分子物理部分)	(200)
第一部分 试题	(200)
2004年	(200)
2005年	(201)
2006年	(203)

2007 年	(205)
第二部分 试题参考答案	(210)
2004 年	(210)
2005 年	(211)
2006 年	(213)
2007 年	(214)
附录 2 华东理工大学“高分子物理”期末考试试题选编及解答	(216)
试卷一	(216)
试卷二	(223)
试卷三	(227)
试卷四	(234)

第1章

聚合物的结构

1.1 内容提要

本章介绍了高分子的结构特点和高分子结构的研究内容,并将高分子的结构与性能相联系,阐明了高分子的结构是决定其性能的首要因素。

高分子的结构可分为链结构与聚集态结构两个组成部分。链结构又分为近程结构和远程结构。近程结构包括构造与构型,构造是指链中原子的种类和排列、取代基和端基的种类、单体单元的排列顺序、支链的类型和长度等。构型是指某一原子的取代基在空间的排列。近程结构属于化学结构,又称一级结构。远程结构包括分子的大小与形态、链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。远程结构又称二级结构。聚集态结构是指高分子材料整体的内部结构,包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构以及织态结构。前四者是描述高分子聚集体中的分子之间是如何堆砌的,又称三级结构;织态结构则属于更高级的结构。

高分子的链结构研究的是单个高分子链的结构,因此不考虑分子与分子之间的相互作用;而高分子的聚集态结构研究的是相同或不同的高分子堆积在一起形成的材料的整体结构,因此与高分子之间的相互作用有很大的关系。

1.2 知识要点

1.2.1 高分子链的近程结构

(1) 高分子可以根据组成主链的原子种类分成碳链高分子、杂链高分子、元素高分子和无机高分子。

(2) 在缩聚反应中,高分子结构单元之间的键接方式和顺序是明确的。在加聚反应中,高分子链中结构单元的键接方式可能不同。对于单取代的 α -烯烃,单体单元间的键接方式有头-尾键接和头-头键接两种,不同的键接方式可以通过化学的或物理的方法加以区别。

(3) 高分子链的构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列。高分子链的构型是在合成中形成的,不能用任何物理方法改变,改变构型必须通过化学键的断裂和重组。高分子链的构型有旋光异构和几何异构两种类型。旋光异构是由于主链中的不对称碳原子形成的,有全同、间同和无规三种不同的异构体,高聚物中全同立构和间同立构的总的百分数称为等规度。而几何异构是由于主链中存在双键而形成的,有顺式和反式两种异

构体。

(4) 高分子可以分为线形、支化和交联三种类型。其中支化高分子的性质与线形高分子相似,可以溶解,加热可以熔化。但由于支化破坏了高分子链的规整性,其结晶能力大大降低,因此支化高分子的结晶度、密度、熔点、硬度和拉伸强度等,都较相应的线形高分子的低。交联高分子是指高分子链之间通过化学键形成的三维空间网络结构,交联高分子不能溶解,只能溶胀,加热也不能熔融。

1.2.2 高分子链的远程结构

(1) 聚合物的相对分子质量是不均匀的,这一特点称为聚合物的多分散性。

(2) 聚合物的相对分子质量只能用平均值来表示,由于统计权重的不同,聚合物的平均相对分子质量有数均、重均、黏均和 z 均相对分子质量。其中重均相对分子质量与数均相对分子质量的比值定义为多分散性系数。

(3) 单键是由 σ 电子组成,电子云分布是轴性对称的,因此高分子在运动时C—C单键可以绕轴旋转,称为内旋转。高分子链的构象就是由单键内旋转而形成的分子在空间的不同形态。单键的内旋转是导致高分子链呈卷曲构象的根本原因,内旋转越自由,卷曲的趋势就越大。这种不规则的卷曲的高分子构象称为无规线团。高分子链的内旋转并不是完全自由的,有键角和空间位阻的限制。自由结合链的内旋转没有键角和位垒限制;自由旋转链有键角限制,但没有空间位阻的限制。自由结合链和自由旋转链都是假想的理想链,实际中是不存在的。实际的高分子链既不是自由结合链,也不是自由旋转链,但可以看成是一个等效的自由结合链。

(4) 高分子链能够改变其构象的性质称为高分子链的柔顺性。主链结构、取代基的极性和大小、聚合物的相对分子质量、交联度等,都对高分子链的柔顺性有重要影响。高分子链的柔顺性可以用等效链长、空间位阻参数、无扰尺寸等来表征。

(5) 线形高分子的一端到另一端的距离,称为末端距。末端距的平方的平均值为均方末端距,均方末端距的平方根为根均方末端距。从高分子链的质量中心(重心)到各链段的距离的平方的质量平均值,为旋转半径,其平方的平均值为均方旋转半径。线形高分子的尺寸可以用均方末端距和均方旋转半径来表示,而支化高分子的尺寸则只能用均方旋转半径来表示。

1.2.3 聚合物分子间的相互作用

(1) 聚合物分子之间的相互作用包括静电力、诱导力、色散力和氢键等。其中静电力、诱导力和色散力统称为范德瓦尔斯力,是永久存在于一切分子之间的一种吸引力。这种力没有方向性和饱和性。而氢键只有在特定的分子之间才能形成,因此不是所有的分子之间都存在氢键的。氢键有方向性和饱和性,可以在分子间形成,也可以在分子内形成。

(2) 克服分子间的作用力,把1 mol液体或固体移到其分子间的引力范围之外所需要的能量,就是内聚能,单位体积内的内聚能称为内聚能密度。内聚能密度可以用来表示聚合物分子之间的相互作用强度。内聚能密度的大小与聚合物的性能有相关性,一般情况下,纤维材料的内聚能密度最大,橡胶的内聚能密度最小,塑料介于其间。

1.2.4 聚合物的晶态结构

(1) 聚合物在不同的条件下结晶,可以形成不同的形态。聚合物的结晶形态可以分为

单晶、球晶、串晶等。聚合物的单晶一般只能在极稀溶液中(浓度小于0.1%)缓慢结晶才能形成。在不存在应力或流动的情况下,当结晶性的高聚物从浓溶液中析出,或从熔体冷却结晶时,倾向于生成球晶,球晶在正交偏光显微镜下观察,呈特有的黑十字消光图案。

(2) 由于聚合物的长链结构,聚合物不能形成立方晶胞。

(3) 高分子链在晶体中的构象由等同规则和能量最低原理决定,可采取螺旋链或平面锯齿链构象。

(4) 聚合物的晶态结构模型有缨状微束模型、折叠链模型、松散折叠链模型和插线板模型等,不同的模型都有自己的实验依据,可以从不同侧面解释聚合物的晶态结构。但每一个模型都不是十分完美的,都有各自不能解释的实验现象。

(5) 高分子链的结构对其结晶能力有重要的影响。高分子链的对称性越高,越容易结晶;等规度越高,结晶能力越强;反式异构体的结晶能力要高于顺式异构体。一般而言,分子链越柔顺,结晶能力越强,但是柔顺性太好时,反而不能结晶;共聚的方式不同,对共聚物结晶能力的影响存在很大差异;支化和交联都会使结晶能力下降。

(6) 高聚物的结晶过程,包括晶核的形成(成核)和晶粒的生长(生长)两个步骤。成核的方式有均相成核和异相成核。聚合物总的结晶速度是由成核速度和结晶生长速度共同决定的。成核速度(指均相成核)可以通过偏光显微镜来测定;晶体的生长速度可以用偏光显微镜、小角激光光散射测定;而总的结晶速度可以用膨胀计法、光学解偏振法、示差扫描量热法等测定。

(7) 聚合物的等温结晶过程可以用 Avrami 方程来描述,Avrami 指数 n 与晶体生长方式和成核方式有关,它等于晶体生长的空间维数与成核过程的时间维数之和。

(8) 聚合物通常在玻璃化温度以上,熔点以下的温度范围内结晶,温度对结晶速率具有决定性的影响。在结晶速率-温度曲线上存在一个最大结晶速率温度,这是由成核速度和晶体生长速度具有不同的温度依赖性决定的。聚合物的分子结构、相对分子质量、杂质和外力等因素也会影响聚合物的结晶速率。

(9) 结晶聚合物中结晶部分所占的百分数为结晶度,可以用体积百分数表示,也可以用质量百分数表示。结晶度可以用密度法和 DSC 等方法进行测定,由于不同方法对晶区和非晶区的定义不同,因此不同方法测得的结晶度是不同的。结晶度对聚合物的各项物理性能都有重要的影响。

(10) 从聚合物结晶开始熔化到熔化完全的温度范围称为熔限,通常将聚合物完全熔化时的温度定义为熔点。影响结晶聚合物熔点的因素很多,包括分子链的结构、温度和外力等。

1.2.5 聚合物的非晶态结构

聚合物的非晶态结构模型主要有无规线团模型和两相球粒模型,各自都可以解释非晶态聚合物的部分实验事实。

1.2.6 聚合物的取向态结构

(1) 取向就是聚合物在某种外力作用下,分子链、链段和结晶聚合物中的晶粒等结构单元沿着外力方向择优排列,取向态是一定程度的一维或二维有序。取向对聚合物的性能有重要的影响,取向使聚合物产生各向异性,因此沿水平取向方向和垂直取向方向上

的性能有很大区别。解取向是取向的逆过程,就是通过分子热运动由取向态到无序化的过程。

(2) 聚合物的链段和整个分子链都可以发生取向。在结晶聚合物中,晶粒也可能发生取向。相应地,解取向也有链段解取向和分子链的解取向。取向过程快的,解取向速度也快,因此发生解取向时,链段解取向将比分子链解取向先发生。结晶聚合物的取向态比非晶聚合物的取向态稳定,这种稳定性是靠取向的晶粒来维持的,在晶格被破坏之前,解取向是不会发生的。

1.2.7 聚合物的液晶态结构

(1) 某些物质的结晶在受热熔融或被溶剂溶解之后,虽然失去固态物质的刚性,而获得液态物质的流动性,却仍然部分地保持晶态物质分子的有序性,从而在物理性质上呈现各向异性,形成一种兼有液体和晶体部分性质的过渡状态。这种中间状态称为液晶态,处在这种状态下的物质称为液晶。当结晶聚合物加热到熔点 T_m 时开始熔化,最初形成浑浊的液体,具有很好的流动性,但又具有光学双折射。只有当温度继续升高到某一点时,才突然变为各向同性的透明液体,相应的转变温度称为清晰点。从熔点到清晰点之间的温度范围,物质为各向异性的液体,形成液晶。

(2) 一般高分子溶液体系的黏度随浓度增加而单调增大,而高分子液晶在低浓度范围内随浓度增加急剧上升,出现一个黏度极大值,随后浓度增加,黏度反而急剧下降,并出现一个黏度极小值,最后黏度又随浓度增大而增大。

(3) 液晶聚合物的黏度随温度的升高而下降,到某一温度下出现一极小值,高于这个温度,黏度又开始上升,出现极大值后,黏度又随温度升高而降低。

(4) 当剪切力较小时,液晶态溶液黏度的降低大于一般的高分子溶液,即液晶态溶液的黏度对剪切力比一般溶液敏感。当剪切力大到一定值后,溶液的黏度只和溶液的浓度有关。因为在高剪切力下,液晶态溶液和一般高分子溶液中的流动单元都已全部取向,差别消失。

1.3 学习要求

1.3.1 高分子链的近程结构

- (1) 了解聚合物的结构层次。
- (2) 了解碳链高分子、杂链高分子、元素高分子和无机高分子的概念。
- (3) 了解高分子结构单元之间的键接方式和鉴别方法。
- (4) 掌握高分子链构型的概念,明确旋光异构体和几何异构体形成的原因和类型,掌握等规度的概念。
- (5) 掌握线形、支化和交联高分子的结构特点和性能上的不同。

1.3.2 高分子链的远程结构

- (1) 掌握聚合物多分散性的概念及其表示方法。
- (2) 了解聚合物各种平均相对分子质量的表示方法,重点掌握数均和重均相对分子质

量的物理意义和计算方法。

(3) 掌握单键内旋转的概念,掌握高分子链的构象,掌握自由结合链、自由旋转链、等效自由结合链、高斯链的基本概念以及与实际高分子链之间的区别。

(4) 掌握高分子柔顺性的概念及其影响因素,了解高分子柔顺性的表征参数。

(5) 掌握均方末端距和均方旋转半径的概念,了解其平均值的统计含义。了解自由结合链和自由旋转链均方末端距的计算。

1.3.3 聚合物分子间的相互作用

(1) 了解聚合物分子之间相互作用的类型和本质。

(2) 掌握内聚能和内聚能密度的概念,了解内聚能密度大小与聚合物性能之间的关系。

1.3.4 聚合物的晶态结构

(1) 掌握单晶和球晶的结晶形态、形成条件和判别方法,了解球晶和单晶中高分子链的取向方向,了解高分子链在晶体中的构象及其形成原因。

(2) 了解描述聚合物晶态结构的几种模型以及每个模型提出的实验依据,各自可以解释的实验现象和不能解释的实验现象。

(3) 掌握高分子链的结构对其结晶能力的影响。

(4) 了解聚合物的结晶过程,掌握均相成核和异相成核的概念,了解聚合物成核速度和结晶生长速度的测定方法,掌握膨胀计法、光学解偏振法和示差扫描量热法测定聚合物结晶速率的原理和方法,掌握半结晶时间的概念。

(5) 掌握 Avrami 方程及其应用范围,明确 Avrami 指数 n 的物理意义,及其与晶体生长方式和成核方式之间的联系,了解半结晶时间与结晶速率常数之间的关系。

(6) 了解聚合物的结晶温度范围,掌握温度对聚合物结晶速率的影响,并能解释结晶速率-温度关系曲线。掌握聚合物的分子结构、相对分子质量、杂质和外力等因素对聚合物的结晶速率的影响。

(7) 掌握结晶度的概念和表示方法,弄清结晶度对聚合物各项物理性能的影响。

(8) 了解聚合物的熔化过程和本质,掌握影响结晶聚合物熔点的因素。

1.3.5 聚合物的非晶态结构

了解描述聚合物非晶态结构的主要模型和各模型可以解释的实验事实。

1.3.6 聚合物的取向态结构

(1) 掌握取向的概念、机理及其对聚合物性能的影响。

(2) 掌握解取向的概念。

(3) 了解取向和解取向的原理在纤维生产过程中的应用。

1.3.7 聚合物的液晶态结构

(1) 掌握液晶聚合物的概念,了解液晶聚合物的结构特点和分类。

(2) 了解液晶聚合物溶液的性质,掌握液晶聚合物的黏度与浓度和温度之间的关系。

1.4 例题解析

一、单项选择题(下面每个小题只有一个答案是正确的,请将正确答案的代号填写在右边的括号里。)

1. 如果不考虑链接顺序,线形聚异戊二烯的异构体种类数为()。

- (a) 6 (b) 7 (c) 8

解 (c)

说明 聚异戊二烯有三种不同的聚合方式,每种不同的聚合方式都有不同的异构体:

(1) 1, 2-聚合:全同立构 1, 2-聚异戊二烯;间同立构 1, 2-聚异戊二烯;无规立构 1, 2-聚异戊二烯

(2) 3, 4-聚合:全同、间同、无规立构 3, 4-聚异戊二烯

(3) 1, 4-聚合:顺式、反式 1, 4-聚异戊二烯

2. 当主链由下列饱和单键组成时,其柔顺性的顺序为()。

- (a) $\text{—C—O—>—Si—O—>—C—C—}$ (b) $\text{—Si—O—>—C—C—>—C—O—}$
(c) $\text{—Si—O—>—C—O—>—C—C—}$

解 (c)

说明 —Si—O— 键的内旋转比 —C—O— 键容易, —C—O— 键的内旋转比 —C—C— 容易,所以柔顺性的顺序为 $\text{—Si—O—>—C—O—>—C—C—}$ 。

3. PS, PP, PE 三者柔顺性的排列顺序为()。

- (a) $\text{PP} < \text{PS} < \text{PE}$ (b) $\text{PE} < \text{PP} < \text{PS}$ (c) $\text{PS} < \text{PP} < \text{PE}$

解 (c)

说明 非极性取代基由于空间位阻效应影响高分子链的内旋转,非极性取代基体积愈大,分子链的单键内旋转愈困难,分子链柔顺性愈小。PS 中的取代基苯基大于 PP 中的甲基取代基,甲基取代基大于 —H ,所以聚合物的柔顺性顺序为: $\text{PS} < \text{PP} < \text{PE}$ 。

4. 比较聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯腈(PAN)、聚乙烯(PE)之间的柔性,顺序正确的是()。

- (a) $\text{PE} > \text{PP} > \text{PVC} > \text{PAN}$ (b) $\text{PE} > \text{PP} > \text{PAN} > \text{PVC}$
(c) $\text{PP} > \text{PE} > \text{PVC} > \text{PAN}$ (d) $\text{PAN} > \text{PVC} > \text{PP} > \text{PE}$

解 (a)

说明 取代基的极性愈大,取代基之间的相互作用就愈强,高分子链内旋转愈困难,柔性愈小。取代基的极性顺序为 $\text{—CN} > \text{—Cl} > \text{—CH}_3 > \text{—H}$,则聚合物的柔性顺序为 $\text{PE} > \text{PP} > \text{PVC} > \text{PAN}$ 。

5. 如果 C—C 键长 $l = 1.54 \times 10^{-10} \text{ m}$,则聚合度为 1000 的聚乙烯自由结合链的根均方末端距为: $\langle r^2 \rangle^{1/2} = ()$ 。

- (a) $4.87 \times 10^{-9} \text{ m}$ (b) $6.89 \times 10^{-9} \text{ m}$ (c) $9.74 \times 10^{-9} \text{ m}$

解 (b)

说明 $\langle r^2 \rangle = nl^2 = 2000 \times (1.54 \times 10^{-10})^2$

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = 6.89 \times 10^{-9} \text{ m}$$

6. 以下三种聚合物,刚性最大的是()。

- (a) PDMS (b) 聚乙炔 (c) PS

解 (b)

说明 聚乙炔含共轭双键,由于共轭双键的离域性,使分子链不能旋转,因此聚乙炔的刚性很大。PDMS含有Si—O键,是柔性高分子。PS含有非极性取代基,其空间位阻效应影响高分子链的内旋转,使分子链的柔性变小。

7. PE, PVC, PVDC 结晶能力的强弱顺序是()。

- (a) PE > PVC > PVDC (b) PVDC > PE > PVC

- (c) PE > PVDC > PVC

解 (c)

说明 PE的主链全部由碳原子组成,对称性非常好,因此它的结晶能力非常强;PVDC是对称取代的,主链对称性高,因此有较好的结晶能力;PVC的柔性比PVDC小,因此结晶能力比PVDC弱。

8. 全同聚乙烯醇的分子链所采取的构象是()。

- (a) 平面锯齿链 (b) 扭曲的锯齿链 (c) 螺旋链

解 (a)

说明 因为聚乙烯醇的取代基—OH能形成分子内氢键,因而与聚 α -烯烃不同,全同聚乙烯醇不形成螺旋链,而形成平面锯齿链构象。

9. 已知含有成核剂的聚丙烯在等温结晶时生成球晶,则其Avrami指数 n 为()。

- (a) 2 (b) 3 (c) 4

解 (b)

说明 加入成核剂后,聚丙烯结晶过程属于异相成核,同时生成球晶(三维生长),所以 $n = 3$ 。

10. 下列聚合物中,熔点最高的是()。

- (a) 聚乙烯 (b) 聚对二甲苯撑
- ^①
- (c) 聚苯撑

解 (c)

说明 在聚合物主链上引入苯环,共轭双键等极性基团,将大大增加分子链的刚性,从而减少了聚合物熔体中分子链的构象数,使 ΔS_m 减少,导致熔点升高。所以聚苯撑的熔点最高。

二、多项选择题(下面每个小题最少一个答案是正确的,请将正确答案的代号填写在右边的括号里。)




1. 下面能作为塑料使用的聚丁二烯有()。

- (a) 全同聚1,2-丁二烯 (b) 间同聚1,2-丁二烯

- (c) 顺式聚1,4-丁二烯 (d) 反式聚1,4-丁二烯

解 (a) (b) (d)

说明 顺式聚1,4-丁二烯规整性差,不易结晶,常温下是无定形的弹性体,作橡胶使用。全同聚1,2-丁二烯,间同聚1,2-丁二烯和反式聚1,4-丁二烯结构规整,易结晶,使聚合物弹性变差或失去弹性,可作塑料使用。

① 苯撑指  ,  ,  , 全书同。

2. 下面哪些聚合物不能结晶()。

- (a) 聚乙烯 (b) 无规聚苯乙烯
(c) 无规聚甲基丙烯酸甲酯 (d) 聚二甲基硅氧烷

解 (b) (c) (d)

说明 聚乙烯对称性很好,具有很强的结晶能力;无规聚苯乙烯和无规聚甲基丙烯酸甲酯链结构不规整,是典型的非晶聚合物;聚二甲基硅氧烷由于链的柔顺性太好而不能结晶。

3. 下面哪些聚合物适合作弹性体()。

- (a) 聚异戊二烯 (b) 天然橡胶 (c) 聚丁二烯 (d) 聚氯乙烯

解 (a) (b) (c)

说明 聚异戊二烯、天然橡胶和聚丁二烯都有较好的柔性,内聚能密度小,分子间作用力小,适合作弹性体;而聚氯乙烯含有极性基团,分子间作用较大,链段运动困难,适合作塑料使用。

4. 下面哪些因素可以提高结晶速率()。

- (a) 溶剂 (b) 拉伸
(c) 增大相对分子质量 (d) 成核剂

解 (a) (b) (d)

说明 小分子溶剂的渗入会增加高分子链的活动能力,可诱导结晶,因此可以提高结晶速率;拉伸使分子链取向、分子无序程度变低,这样聚合物晶态和非晶态之间转变的熵变减少,可提高结晶速率;加入成核剂能明显地加快聚合物的结晶速率;增大相对分子质量,分子链的迁移能力下降,结晶速率降低。

三、是非题(以下叙述正确的请在括号里打√;错误的打×。)

1. 单键内旋转能改变构型。()

解 ×

说明 构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列,是在合成过程中形成的,它不能被任何物理方法改变,必须通过化学键的断裂并重排才能实现,所以说单键内旋转不能改变构型。

2. 环氧丙烷经开环聚合后,只能得到间同立构体和无规立构体。()

解 ×

说明 环氧丙烷结构式中存在一个不对称原子,因此有全同、间同和无规立构体。

3. 高分子链的柔性随相对分子质量的增大而减小。()

解 ×

说明 高分子随相对分子质量的增加,单键数目增多,主链内旋转即使需克服一定的位垒,仍有许多构象,使链的柔性随相对分子质量的增大而增大。

4. 聚乙烯的分子链简单、无取代基、结构规整、对称性好,因而柔性高,是橡胶。()

解 ×

说明 虽然聚乙烯的柔性高,但是聚乙烯易于结晶,通常作为塑料使用。

5. 分子在晶体中规整排列,所以只有全同和间同立构的高分子才能结晶,无规立构的高分子不能结晶。()

解 ×

说明 例如三氟氯乙烯虽然构型不规整,但是仍然具有很强的结晶能力。

6. 由于拉伸产生热量,因此导致结晶速率下降。()

解 ×

说明 拉伸使分子链取向,分子无序程度变低,这样聚合物晶态和非晶态之间转变的熵变减少,有利于分子进行规整排列,所以可以提高结晶速率。

7. 因为 PE 和 PTFE 的分子间作用力差不多,所以熔点也差不多。()

解 ×

说明 熔点 $T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S}$, PE 和 PTFE 的分子间作用力差不多,即 ΔH 差不多。但是氟原子的电负性很强,原子之间的斥力很大,分子链的内旋转困难,分子刚性大,从而 ΔS 很小,因此 PTFE 的熔点比 PE 的高很多。

8. 柔性好和强的分子间作用力都能提高聚合物的结晶能力。()

解 ✓

说明 柔性好提高了链段向结晶部分的扩散和排列的能力,强的分子间作用力使结晶结构稳定,从而有利于结晶。

9. 高聚物的结晶温度越高,熔限越大。()

解 ×

说明 结晶温度越高,分子链的运动能力越强,分子链可以充分调整其构象,使形成的结晶比较完善,因而熔限较窄。

四、问答题

1. 简述聚合物的层次结构。

答 聚合物的结构包括高分子的链结构和聚合物的凝聚态结构,高分子的链结构包括近程结构(一级结构)和远程结构(二级结构)。一级结构包括化学组成、结构单元链接方式、构型、支化与交联。二级结构包括高分子链大小(相对分子质量、均方末端距、均方半径)和分子链形态(构象、柔顺性)。三级结构属于凝聚态结构,包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构和织态结构。

2. 高密度聚乙烯、低密度聚乙烯和线形低密度聚乙烯在分子链上的主要差别是什么?

答 高密度聚乙烯为线形结构,低密度聚乙烯为具有长支链的聚乙烯,而线形低密度聚乙烯的支链是短支链,由乙烯和高级的 α -烯烃如丁烯、己烯或辛烯共聚合而生成。共聚过程生成的线形低密度聚乙烯比一般低密度聚乙烯具有更窄的相对分子质量分布。高密度聚乙烯易于结晶,故在密度、熔点、结晶度和硬度等方面都要高于低密度聚乙烯。

3. 假若聚丙烯的等规度不高,能不能用改变构象的办法提高等规度?

答 不能。提高聚丙烯的等规度须改变构型,而改变构型与改变构象的方法根本不同。构象是围绕单键内旋转所引起的分子链形态的变化,改变构象只需克服单键内旋转位垒即可实现;而改变构型必须经过化学键的断裂才能实现。

4. 试分析纤维素分子链为什么是刚性的。

答 因为:①分子有极性,分子链间相互作用力强;②六元吡喃环结构使内旋转困难;③分子内和分子间都能形成氢键,尤其是分子内氢键使糖苷键不能旋转,从而大大增加了刚性。

5. 说明下列高分子链的构象:(1)非晶态聚苯乙烯;(2)晶态聚乙烯;(3)晶态全同立构的聚丙烯。

答 (1)的构象是无规线团;(2)的构象是平面锯齿链构象;(3)的构象是螺旋链构象。

6. 把一个含有 p 个自由取向链段的线形分子,与一个在其主链上含有 q 个短支链的