



普通高等教育“十三五”规划教材

GAOFENZI HUAXUE
XUEXI ZHIDAO
YU XITI JIEDA

高分子化学

学习指导与习题解答

◆主 编 李凤红 马少君

◆副主编 郭立颖

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十三五”规划教材

高分子化学学习指导与习题解答

主 编 李凤红 马少君

副主编 郭立颖

中国石化出版社

内 容 提 要

本书是《高分子化学》的配套教材,按照理工科高等院校通用的高分子化学教材内容和顺序编排,全书共分8章,每章有明确的知识要点、习题和名词(术语)、名词辨析题、大量的例题及答案。各章习题的数量和深度、范围和覆盖面均与教材相应章节对应,着重体现对高分子化学基本理论和概念的理解、消化和运用,其中某些思考题与实际高分子的生产工艺结合紧密,侧重高分子化学的基础理论在解决实际生产问题的应用。附录为考试套题、答案及评分标准。

本书可作为教授“高分子化学”课程的教师及理工科高等院校材料类、化工与制药类和轻工纺织类等相关专业学生的参考用书,也可作为本科生考研复习资料及科研、生产技术人员参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高分子化学学习指导与习题解答 / 李凤红, 马少君主编.
—北京: 中国石化出版社, 2016.5
普通高等教育“十三五”规划教材
ISBN 978-7-5114-4027-3

I. ①高… II. ①李… ②马… III. ①高分子化学-
高等学校-教学参考资料 IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 096007 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 10.5 印张 246 千字

2016 年 6 月第 1 版 2016 年 6 月第 1 次印刷

定价:28.00 元

前 言

新材料产业作为七大战略新兴产业之一，是众多高技术产业发展的基础和先导，在优化产业结构、推进产业升级以及创造新的经济增长点等方面具有极高的战略价值，已渗透到每一个科学技术领域。随着新材料的不断发展，“高分子化学”课程内容越来越显示其重要性。在理工科院校的材料类、化工与制药类、轻工纺织类及相关交叉学科，“高分子化学”课程为学生必修的一门专业基础课。

为了帮助读者更好地理解 and 掌握“高分子化学”课程内容，本书编者从教学角度出发，融合了《高分子化学》教学内容的重要知识点和例题，作为《高分子化学》教材的配套学习辅导用书，同时也可以作为考研复习用书及生产技术人员参考书。

本书立足于在充分满足理工科院校所要求掌握的高分子化学的基本概念、各种类型聚合反应的机理、聚合方法、聚合物的化学反应及典型聚合物品种的制备方法基础上，为了加深读者对高分子化学的概念理解，还增加了“名词辨析题”。此外，为更好地理解高分子化学的聚合原理、掌握高分子化学理论在工业上应用的相关知识，在每章补充了典型的聚合方法所涉及到的工业化聚合品种和聚合工艺的实际应用思考题。本书的编写从教学角度出发，由浅入深，以便于读者理解。此外，为便于学生复习，还附有 12 套全真考试试题、答案及评分标准。

本书由李凤红、马少君主编，郭立颖副主编，李姝、樊友、相丽英、樊东蕾协助了部分习题整理、解题、打字工作。全书由李凤红和马少君校对和审稿。本书在编写过程中参考了国内众多优秀的《高分子化学》教材、学习指导书及习题集，在此一并表示感谢。

由于编者的水平有限，疏漏和错误之处在所难免，欢迎同行和读者指正。

目 录

第1章 绪 论	(1)
1.1 知识要点	(1)
1.2 名词解释	(1)
1.3 名词辨析	(2)
1.4 问答题	(4)
1.5 计算题	(11)
第2章 缩聚和逐步聚合	(12)
2.1 知识要点	(12)
2.2 名词解释	(12)
2.3 名词辨析	(13)
2.4 问答题	(14)
2.5 计算题	(27)
第3章 自由基聚合	(36)
3.1 知识要点	(36)
3.2 名词解释	(36)
3.3 名词辨析	(37)
3.4 问答题	(38)
3.5 计算题	(47)
第4章 自由基共聚合	(56)
4.1 知识要点	(56)
4.2 名词解释	(56)
4.3 名词辨析	(56)
4.4 问答题	(57)
4.5 计算题	(68)
第5章 聚合方法	(72)
5.1 知识要点	(72)
5.2 名词解释	(72)
5.3 问答题	(72)

第 6 章 离子聚合	(79)
6.1 知识要点	(79)
6.2 名词解释	(79)
6.3 问答题	(79)
6.4 计算题	(86)
第 7 章 配位聚合	(92)
7.1 知识要点	(92)
7.2 名词解释	(92)
7.3 问答题	(93)
第 8 章 聚合物化学反应	(103)
8.1 知识要点	(103)
8.2 名词解释	(103)
8.3 问答题	(104)
附录 高分子化学试题库	(108)
高分子化学试题、答案及评分标准(1)	(108)
高分子化学试题、答案及评分标准(2)	(112)
高分子化学试题、答案及评分标准(3)	(116)
高分子化学试题、答案及评分标准(4)	(120)
高分子化学试题、答案及评分标准(5)	(124)
高分子化学试题、答案及评分标准(6)	(128)
高分子化学试题、答案及评分标准(7)	(132)
高分子化学试题、答案及评分标准(8)	(136)
高分子化学试题、答案及评分标准(9)	(141)
高分子化学试题、答案及评分标准(10)	(145)
高分子化学试题、答案及评分标准(11)	(150)
高分子化学试题、答案及评分标准(12)	(155)
参考文献	(160)

第 1 章 绪 论

1.1 知识要点

1. 掌握高分子基本概念：单体、高分子、结构单元、重复单元、单体单元、主链、侧链、端基、侧基、聚合度、分子量等。
2. 从不同角度对聚合物进行分类。
3. 掌握加成聚合与缩合聚合，连锁聚合与逐步聚合。
4. 能够从不同角度对聚合物进行分类。
5. 掌握常用聚合物的命名、来源、结构特征。
6. 掌握聚合物分子量及其分布的计算。

1.2 名词解释

高分子化合物 (High Molecular Compound)：简称高分子。是由许多相同的、结构简单的单元 (Unit) 通过共价键 (Covalent Bond) 重复键接而成的分子量很大的化合物。分子量通常在 10^4 以上。

单体 (Monomer)：合成聚合物所用的低分子的原料。如聚氯乙烯单体为氯乙烯。

重复单元 (Repeating Unit)：在聚合物的大分子链上重复出现的、组成相同的最小基本单元。

单体单元 (Monomer Unit)：结构单元与原料相比，除了电子结构变化外，其原子种类和各种原子的个数完全相同，这种结构单元又称为单体单元。

结构单元 (Structural Unit)：单体在大分子链中形成的单元。

链节 (Chain Element)：即一个重复结构单元。

聚合度 (Degree of Polymerization)：衡量聚合物分子大小的指标。以重复单元数为基准，即聚合物大分子链上所含重复单元数目的平均值，以 $\overline{DP}$ 表示；以结构单元数为基准，即聚合物大分子链上所含结构单元数目的平均值，以 $\overline{X}_n$ 表示。

分子量 (Molecular Weight)：聚合物是由一组不同聚合度和不同结构形态的同系物的混合物所组成，因此分子量只是这些同系物分子量的平均值。

多分散性 (Polydispersity)：聚合物是分子量不等的同系物的混合物，其分子量或聚合度是一平均值。这种分子量的不均一性称为分子量的多分散性。

分子量分布 (Molecular Weight Distribution, MWD)：由于高聚物一般是由不同分子量的同系物组成的混合物，因此它的分子量具有一定的分布。分子量分布一般有分布指数和分子量分布曲线两种表示方法。

分布指数 (Distribution Index)：重均分子量与数均分子量的比值。即用来表征分子量分布的宽度或多分散性。

数均分子量 (Number-average Molecular Weight)：聚合物中用不同分子量的分子数目平

均的统计平均分子量，用 $\bar{M}_n$ 表示。 N_i 表示相应分子所占的数量分数。

重均分子量(Weight-average Molecular Weight)：聚合物中用不同分子量的分子质量平均的统计平均分子量，用 $\bar{M}_w$ 表示。 W_i 表示相应的分子所占的质量分数。

黏均分子量(Viscosity-average Molecular Weight)：用黏度法测得的聚合物的分子量，用 $\bar{M}_v$ 表示。

均聚物(Homopolymer)：由一种(真实的、隐含的或假设的)单体聚合而成的聚合物。

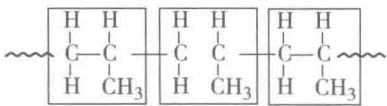
共聚物(Copolymer)：由两种或两种以上单体共聚而成的聚合物。

1.3 名词辨析

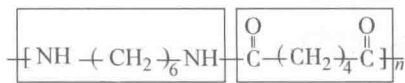
1. 结构单元与重复单元

答：结构单元 (Structure Unit)

在大分子链中出现的以单体结构为基础原子团，即构成大分子链的基本结构单元。结构单元的元素组成可以与单体的元素组成相同，也可以不同。



聚丙烯

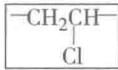


尼龙66

重复单元 (Repeating Unit)

聚合物中化学组成和结构均可重复出现的最小基本单元，又可称链节。

聚氯乙烯的重复单元



尼龙66的重复单元

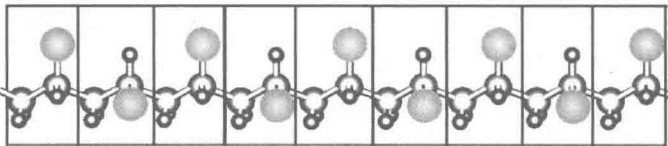
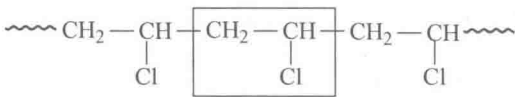


2. 单体单元、单体

答：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。

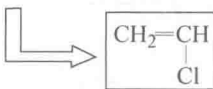
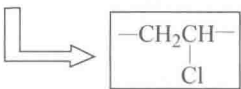
能形成高分子化合物中结构单元的低分子化合物称为单体。

例如：聚氯乙烯

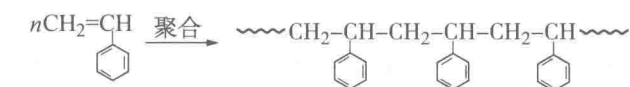


单体单元 (Monomer Unit)

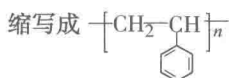
单体 (Monomer)



例如：聚苯乙烯



单体



此时

结构单元=单体单元=重复单元=链节

说明： n 表示重复单元数，也称为链节数，在此等于聚合度。

另一种情况：尼龙 6



结构单元=重复单元=链节 $\neq$ 单体单元

3. 聚合物分子量 (Molecular Weight of Polymer)、聚合度与结构单元、重复单元

答：聚合度是衡量高分子大小的一个指标。有两种表示法：

(1) 由一种结构单元组成的高分子

以结构单元数为基准，即聚合物大分子链上所含结构单元数目的平均值表示，记作 $\bar{X}_n$ ；

以重复单元数为基准，即聚合物大分子链上所含重复单元数目的平均值表示，记作 $\overline{DP}$ 。

在这里，两种聚合度相等，都等于 n ，即

$$\bar{X}_n = \overline{DP} = n$$

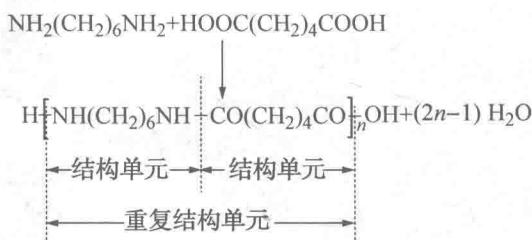
由聚合度可计算出聚合物的分子量

$$\bar{M} = \bar{X}_n \cdot M_0 = \overline{DP} \cdot M_0$$

式中， M 是聚合物的分子量； M_0 是结构单元的分子量。

(2) 由两种结构单元组成的高分子

合成尼龙 66 则具有另一特征：



此时，两种结构单元构成一个重复结构单元。单体在形成高分子的过程中要失掉一些原子。结构单元 $\neq$ 重复单元 $\neq$ 单体单元，但重复单元=链节

$$\bar{X}_n = 2 \overline{DP} = 2n$$

$$\bar{M} = \bar{X}_n \cdot M_0 = 2 \overline{DP} \cdot M_0$$

注意： M_0 为两种结构单元的平均分子量。

(3) 碳链高分子、杂链高分子和元素有机高分子

碳链高分子：主链(链原子)完全由 C 原子组成。

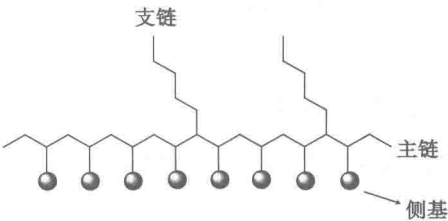
杂链高分子：链原子除 C 外，还含 O、N、S 等杂原子。

元素有机高分子：链原子均为杂原子，侧链为有机基团。

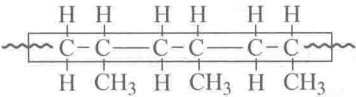
1.4 问答题

1. 什么是高分子的主链、支链、侧基？

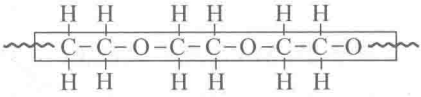
答：高分子可看作是由许多重复单元所组成的一条长链



链原子：构成高分子主链骨架的单个原子。



聚丙烯



聚乙二醇

2. 什么是塑料、橡胶和纤维？举例说明。

答：塑料：以聚合物为基体材料，添加其他助剂(增塑剂、润滑剂、填料、抗氧剂等)，经加工形成的可进行塑性加工的高分子材料。

橡胶：多为聚二烯烃类化合物，添加其他配合剂(硫化剂、硫化促进剂、防老剂、增塑剂、填充剂等)，经加工制得的高分子材料。

纤维：以聚合物为基体材料加入适当助剂(溶剂、防静电剂、柔顺剂和染料等)配制成的可以进行纺丝加工的高分子材料。

塑料、橡胶及纤维产品见图 1-1。



图 1-1 日用塑料、橡胶及纤维产品

3. 什么是涂料、胶黏剂和功能高分子？

答：涂料：能涂覆于底材表面并形成坚韧连续涂膜(漆膜)的液体或固体高分子材料。旧称油漆、漆。主要用来对被涂表面起到装饰与保护作用。涂料通常是以树脂或油为主，并加或不加颜、填料，用有机溶剂或水调制而成的黏稠液体，也出现了以固体形态存在的涂料新品种如粉末涂料。各类涂料不论涂料品种的形态(液体或固体)如何，至少应由两种或三

种基本成分组成，即分为主要成膜物质、次要成膜物质和辅助成膜物质。有些涂料还具有特定的功能，如耐高温、耐寒、防辐射等。

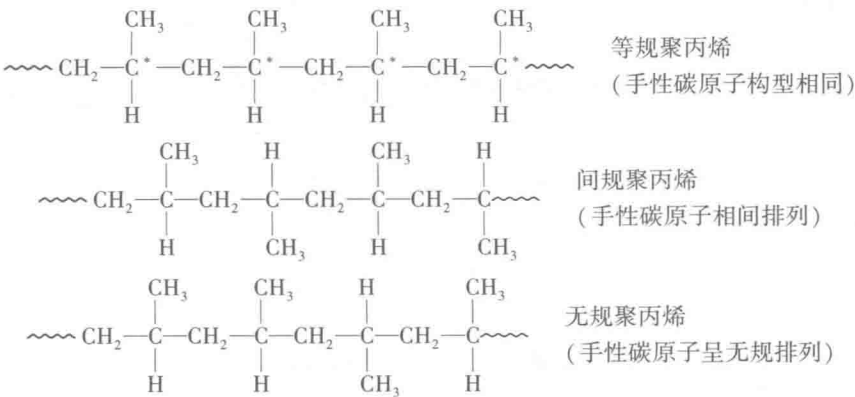
胶黏剂：指具有良好的黏合性能，可将两种相同或不相似的物体粘接在一起的聚合物材料。

功能高分子：指高分子主链和侧链上带有反应性功能基团，并具有可逆或不可逆的物理功能或化学活性的一类高分子。是具有特殊功能与用途、但用量不大的精细高分子材料。

4. 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。

答：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链节交替连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：



5. 聚合物的平均分子量有几种表示方法，写出其数学表达式。

答：(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、质量和分子量。 $\sum N_i$ 、 $\sum W_i$ 和 $\sum M_i$ 分别代表对分子量不等的所有分子，从 i 等于 1 到无穷的总和， $\tilde{N}_i$ 和 $\tilde{W}_i$ 分别代表 i 聚体的分子分数和质量分数。

(3) 黏均分子量 $\bar{M}_\eta$

$$\bar{M}_\eta = \left(\frac{\sum W_i M_i^\alpha}{\sum W_i} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

式中， α 是高分子稀溶液特性黏度-分子量关系式中的指数，一般为 0.5~0.9。

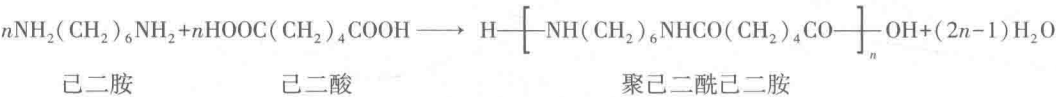
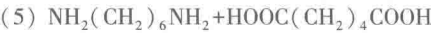
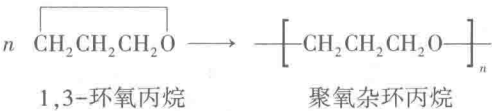
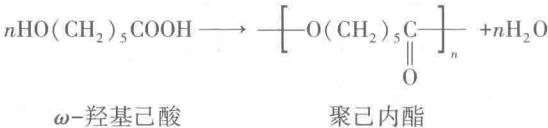
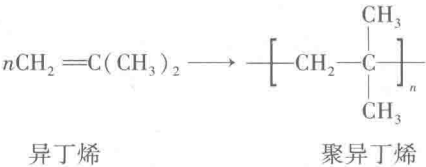
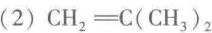
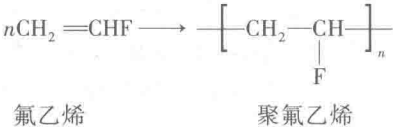
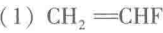
6. 如何表示聚合物分子量的多分散性？试分析聚合物分子量多分散性存在的原因。

答：分子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 $HI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ 。分子量均一的聚合物其 HI 为 1。 HI 越大则聚合物分子

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

7. 写出下列单体的聚合反应式，以及单体、聚合物名称。

答：



8. 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连锁聚合机理进行的？

答：一般可以通过测定聚合物分子量或单体转化率与反应时间的关系来鉴别。随反应时间的延长，分子量逐渐增大的聚合反应属逐步聚合。聚合很短时间后分子量就不随反应时间延长而增大的聚合反应属连锁聚合。相反，单体转化率随聚合时间的延长而逐渐增大的聚合反应属连锁聚合。单体迅速转化，而转化率基本与聚合时间无关的聚合反应属逐步聚合。

9. 举例说明单体、单体单元、结构单元、重复单元等名词的含义，以及它们之间的相互关系和区别。

答：合成聚合物的原料称作单体，如加聚中的乙烯、氯乙烯、苯乙烯，缩聚中的己二胺和己二酸、乙二醇和对苯二甲酸等。

在聚合过程中，单体往往转变成结构单元的形式，进入大分子链，高分子由许多结构单元重复键接而成。在烯类加聚物中，单体单元、结构单元、重复单元相同，与单体的元素组成也相同，但电子结构却有变化。在缩聚物中，不采用单体单元术语，因为缩聚时部分原子

缩合成低分子副产物析出，结构单元的元素组成不再与单体相同。如果用 2 种单体缩聚成缩聚物，则由 2 种结构单元构成重复单元。

10. 举例说明低聚物、齐聚物、聚合物、高聚物、高分子、大分子诸名词的含义，以及它们之间的关系和区别。

答：多数合成的高分子是由许多结构单元重复链接而成，因此聚合物 (Polymer) 可以看作是高分子 (Macromolecule) 的同义词，也曾使用 Large or Big Molecule 的术语。

从另一角度考虑，大分子可以看作 1 条大分子链，而聚合物则是许多大分子的聚集体。

根据分子量或聚合度大小的不同，聚合物中又有低聚物和高聚物之分，但两者并无严格的界限，一般低聚物的分子量在几千以下，而高聚物的分子量总要在万以上。多数场合，聚合物就代表高聚物，不再标明“高”字。

齐聚物指聚合度只有几至几十的聚合物，属于低聚物的范畴。低聚物的含义更广泛一些。

11. 写出聚氯乙烯、聚苯乙烯、涤纶、尼龙 66、聚丁二烯和天然橡胶的结构式 (重复单元)。选择其常用分子量，计算聚合度。

答：

聚合物	结构式 (重复单元)
聚氯乙烯	$\text{[-CH}_2\text{CHCl-]}_n$
聚苯乙烯	$\text{[-CH}_2\text{CH(C}_6\text{H}_5\text{)-]}_n$
涤纶	$\text{[-OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{OCC}_6\text{H}_4\text{CO-]}_n$
尼龙 66	$\text{[-NH(CH}_2\text{)}_6\text{NH} \cdot \text{CO(CH}_2\text{)}_4\text{CO-]}_n$
聚丁二烯	$\text{[-CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{-]}_n$
天然橡胶	$\text{[-CH}_2\text{CH=C(CH}_3\text{)CH}_2\text{-]}_n$

聚合物	分子量/万	结构单元 分子量/万	$DP=n$	特征
塑料				
聚氯乙烯	5~15	62.5	800~2400	足够的聚合度，才能达到一定强度，弱极性要求较高聚合度
聚苯乙烯	10~30	104	960~2900 (962~2885)	
纤维				
涤纶	1.8~2.3	60+132=192	94~120	极性，低聚合度就有足够的强度
尼龙 66	1.2~1.8	114+112=226	53~80	
橡胶				
顺聚丁二烯	25~30	54	4600~5600 (4630~5556)	非极性，高分子量才赋予高弹性和强度
天然橡胶	20~40	68	2900~5900 (2941~5882)	

12. 举例说明和区别：缩聚、聚加成和逐步聚合，加聚、开环聚合和连锁聚合。

答：按单体-聚合物组成结构变化，可将聚合反应分成缩聚 (Polycondensation)、加聚 (Polyaddition)、开环聚合三大类；而按机理，可分成逐步聚合和连锁聚合两类。

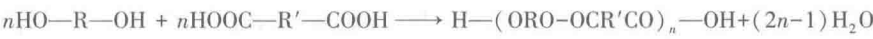
(1) 缩聚、聚加成和逐步聚合

逐步聚合是无活性中心，单体中不同官能团之间相互反应而逐步增长，每步反应的速率和活化能大致相同。大部分缩聚属于逐步聚合机理，但两者不是同义词。聚加成反应属于非缩聚的逐步聚合。

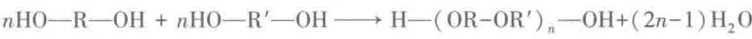
缩聚是官能团单体间多次缩合反应的结果，除了缩聚物为主产物外，还有低分子副产物产生，缩聚物和单体的元素组成并不相同。

例如：

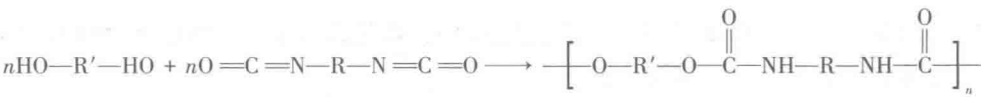
① 聚酯反应：二元醇与二元羧酸、二元酯、二元酰氯等之间反应



② 聚醚化反应：二元醇与二元醇反应



聚加成反应是含活泼氢功能基的亲核化合物与含亲电不饱和和功能基的亲电化合物之间的聚合。例如：聚氨基甲酸酯，简称聚氨酯的合成。



(2) 加聚、开环聚合和连锁聚合

加聚是烯类单体加成聚合的结果，无副产物产生，加聚物与单体的元素组成相同。

连锁聚合由链转移、增长、终止等基元反应组成，其活化能和速率常数各不相同。

多数烯类单体的加聚反应属于连锁聚合机理。

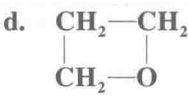
环状单体 σ -键断裂后而聚合成线型聚合物的反应称作开环聚合。近年来，开环聚合有了较大的发展，可另列一类，与缩聚和加聚并列。开环聚合物与单体组成相同，无副产物产生，类似加聚；多数开环聚合物属于杂链聚合物，类似缩聚物。

13. 写出由下列单体合成相应聚合物的结构式，以及单体、聚合物的名称。

a. $\text{CH}_2=\text{CHF}$

b. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

c. $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$



e. $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

答：

序号	单体	聚 合 物
a	$\text{CH}_2=\text{CHF}$ 氟乙烯	$[\text{CH}_2-\text{CHF}]_n$ 聚氟乙烯
b	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 异丁烯	$[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_n$ 聚异丁烯
c	$\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ω -羟基己酸	$[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n$ 聚己内酯
d	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array}$ 1, 3-环氧丙烷	$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$ 聚氧杂环丙烷
e	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 己二胺 + $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 己二酸	$[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n$ 聚己二酰己二胺(尼龙 66)

14. 按下列聚合物的结构式写出聚合物和单体名称。并说明属于加聚、缩聚还是开环聚合，连锁聚合还是逐步聚合？

a. $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_n$

b. $[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n$

c. $[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n$

d. $[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2]_n$

答:

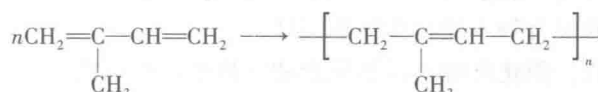
序号	单体	聚合物	加聚、缩聚或开环聚合	连锁、逐步聚合
a	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 异丁烯	聚异丁烯	加聚	连锁
b	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 己二胺 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 己二酸	聚己二酰 己二胺(尼龙 66)	缩聚	逐步
c	$\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ 己内酰胺	聚己内酰胺(尼龙 6)	开环	逐步(水或酸作催化剂)或 连锁(碱作催化剂)
d	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 异戊二烯	聚异戊二烯	加聚	连锁

15. 写出下列聚合物的单体分子式和常用的聚合反应式: 聚丙烯腈、天然橡胶、丁苯橡胶、聚甲醛、聚苯醚、聚四氟乙烯、聚二甲基硅氧烷。

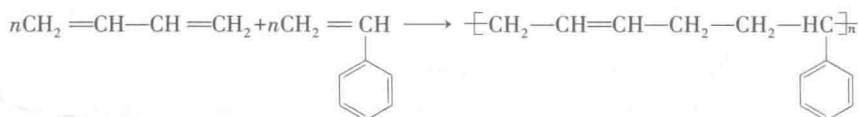
答: (1) 聚丙烯腈: 单体丙烯腈 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$



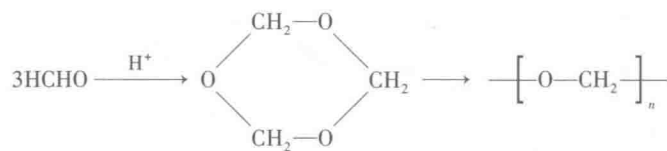
(2) 天然橡胶: 单体异戊二烯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$

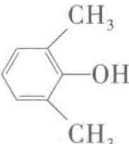


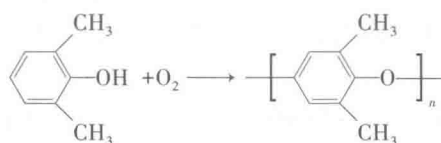
(3) 丁苯橡胶: 单体丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和苯乙烯 



(4) 聚甲醛: 单体甲醛 HCHO



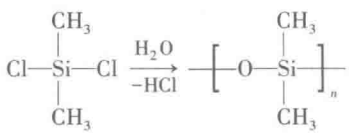
(5) 聚苯醚: 单体 2,6-二甲基苯酚 



(6) 聚四氟乙烯: 单体四氟乙烯 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$



(7) 聚二甲基硅氧烷：单体二甲基二氯硅烷 $\text{Cl}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$



16. 举例说明和区别线型结构和体型结构、热塑性聚合物和热固性聚合物、非晶态聚合物和结晶聚合物。

答：大分子结构单元可链接成线型、支链和交联。线型和支链大分子依靠分子间力聚集成聚合物，聚合物受热时，克服了分子间力，塑化或熔融；冷却后，又凝聚成固态聚合物，可溶解于适当溶剂中。受热塑化和冷却固化可以反复可逆进行，这种热行为特称作热塑性。但大分子间力过大(强氢键)的线型聚合物，如纤维素，在热分解温度以下，不能塑化，也就不具备热塑性。

带有潜在官能团的线型或支链大分子受热后，在塑化的同时，由化学键交联成体型聚合物，冷却后固化，聚合物不能溶解于溶剂中，以后受热不能再塑化变形，这一热行为特称作热固性。但已经交联的聚合物不能再称作热固性。

聚氯乙烯，生橡胶，硝化纤维：线型聚合物，热塑性聚合物。
 纤维素：线型聚合物，加热不能塑化，加热到一定程度产生热分解。

酚醛塑料模制品，为热固性聚合物，聚合物分子链间经过固化过程已经变为交联结构，即使再加热也不能塑化。

17. 举例说明橡胶、纤维、塑料的结构-性能特征和主要差别。

答：现列举纤维、橡胶、塑料几例及其聚合度、热转变温度(玻璃化温度 T_g ，熔点 T_m)、分子特性、聚集态、机械性能等主要特征于下表。

聚合物		聚合度	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	分子特性	聚集态	机械性能
纤维	涤纶	90~120	69	258	极性	晶态	高强高模量
	尼龙 66	50~80	50	265	强极性	晶态	高强高模量
橡胶	顺丁橡胶	~5000	-108	-	非极性	高弹态	低强度高弹性
	硅橡胶	5000~1 万	-123	-40	非极性	高弹态	低强度高弹性
塑料	聚乙烯	1500~1 万	-125	130	非极性	晶态	中强低模量
	聚氯乙烯	600~1600	81	—	极性	玻璃态	中强中模量

纤维需要有较高的拉伸强度和高模量，并希望有较高的热转变温度，因此多选用带有极性基团(尤其是能够形成氢键)而结构简单的高分子，使聚集成晶态，有足够高的熔点，便于烫熨。强极性或氢键可以造成较大的分子间力，因此，较低的聚合度或分子量就足以产生较大的强度和模量。

橡胶的性能要求是高弹性，多选用非极性高分子，分子链柔顺，呈非晶型高弹态，特征是分子量或聚合度很高，玻璃化温度很低。

塑料性能要求介于纤维和橡胶之间，种类繁多，从接近纤维的硬塑料(如聚氯乙烯，也可拉成纤维)到接近橡胶的软塑料(如聚乙烯，玻璃化温度极低，类似橡胶)都有。低密度聚

乙烯结构简单，结晶度高，才有较高的熔点(130℃)；较高的聚合度或分子量才能保证聚乙烯的强度。等规聚丙烯结晶度高，熔点高(175℃)，强度也高，已经进入工程塑料的范围。聚氯乙烯含有极性的氯原子，强度中等；但属于非晶型的玻璃态，玻璃化温度较低，使用范围受到限制。

18. 什么叫玻璃化温度？橡胶和塑料的玻璃化温度有何区别？聚合物的熔点有什么特征？

答：玻璃化温度及熔点是最重要的热转变温度。

玻璃化温度是聚合物从玻璃态到高弹态的热转变温度，又称玻璃化转变温度。受外力作用，玻璃态时的形变较小，而高弹态时的形变较大，其转折点就是玻璃化温度，可用膨胀计或热机械曲线仪进行测定。玻璃化温度是非晶态塑料(如聚氯乙烯、聚苯乙烯等)的使用上限温度，是橡胶(如顺丁橡胶、天然橡胶等)的使用下限温度。引入极性基团、位阻较大的芳杂环和交联是提高玻璃化温度的三大途径。

熔点是晶态转变成熔体的热转变温度。高分子结构复杂，一般聚合物很难结晶完全，因此往往有一熔融范围。熔点是晶态聚合物的使用上限温度。规整的微结构、适当极性基团的引入都有利于结晶，如低密度聚乙烯、等规聚丙烯、聚四氟乙烯、聚己内酰胺 66 等。

在聚合物合成阶段，除平均分子量和分布外，玻璃化温度和熔点往往是需要表征的重要参数。

1.5 计算题

1. 求下列混合物的数均分子量、重均分子量和分子量分布指数。

a. 组分 A：质量 = 10g，分子量 = 30000； b. 组分 B：质量 = 5g，分子量 = 70000；

c. 组分 C：质量 = 1g，分子量 = 100 000

解：数均分子量 $\bar{M}_n$

$$\bar{M}_n = \frac{m}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / M_i)} = \frac{10 + 5 + 1}{10/30000 + 5/70000 + 1/100000} = 38576$$

重均分子量 $\bar{M}_w$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{10 \times 30000 + 5 \times 70000 + 1 \times 100000}{10 + 5 + 1} = 46875$$

分子量分布指数 $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 46875 / 38576 = 1.22$

2. 等质量的聚合物 A 和聚合物 B 共混，计算共混物的 $\bar{M}_n$ 和 $\bar{M}_w$ 。

聚合物 A： $\bar{M}_n = 35000$ ， $\bar{M}_w = 90000$ ；

聚合物 B： $\bar{M}_n = 15000$ ， $\bar{M}_w = 300000$ 。

解：

$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{2m}{\frac{m}{\bar{M}_{nA}} + \frac{m}{\bar{M}_{nB}}} = 21000$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{m \times \bar{M}_{wA} + m \times \bar{M}_{wB}}{2m} = \frac{m \times 90000 + m \times 300000}{2m} = 195000$$