

硕士研究

指南

高分子化学和物理



AOFENZI
HUAXUE
HEWULI

安徽教育出版社

硕士研究生入学考试解题指南

高分子化学和物理

苏工业学院图书馆
藏书章

道 芝

安 徽 教 育 出 版 社

责任编辑：汪明华

封面设计：应梦莺

高 分 子 化 学 和 物 理

张 道 芝

安 徽 教 育 出 版 社 出 版

（合肥市跃进路1号）

安徽省新华书店发行 芜湖新华印刷厂印刷

开本：787×1092 1/32 印张：9.55 字数：140,000

1986年11月第1版 1986年11月第1次印刷

印数：11,500

统一书号：7276·357 定价：1.54元

目 录

第一章	高分子链的近程结构	(1)
第二章	高分子链的远程结构	(20)
第三章	高分子链的聚集态结构	(37)
第四章	高分子溶液及分子量与分子量分布	(74)
第五章	高聚物的分子运动	(123)
第六章	高聚物的力学和电学性质	(153)
第七章	链锁聚合	(214)
第八章	逐步聚合	(250)
第九章	高分子化合物的合成及高分子化学反应	(263)
参考答案		(280)

第一章 高分子链的近程结构

高分子链的近程结构指的是单个大分子链的一个或几个链节的结构。它包括链节的化学组成、键接方式、立体构型、键接序列和支化与交联、端基等。其中链节的立体构型是本章的重点也是难点。因此,通过本章例题的分析,首先应掌握如何写出聚合物立体异构体的方法;其次必须建立这样的观念:凡使得聚合物链节的对称性、规整性破坏的因素,都导致聚合物结晶能力下降或消失,从而使得聚合物的性能发生巨大的变化。这类例子很多,除无规的与等规的PP、PS和PMMA性能不同外,还有氯化聚乙烯(含氯量达30%)、乙丙共聚物为什么可用作橡胶,聚四氟乙烯为什么熔点大于分解温度而失去热塑性,但四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物却具有热塑性,高压与低压PE性能不同等,这些都可用上述知识加以解释。另外,共聚是目前高聚物改性的重要途径之一,所以通过热塑性弹体的重点剖析,除了解共聚改性的作用外,还必须懂得区分相同组分的无规共聚物与嵌段和接枝共聚物的方法。

一、典型例题解析

例1.1 回答与聚合物构型有关的问题。

(1)用 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ 及 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ 型单体进行定向聚合,分别可以得到哪几种有规立构聚合物?

(2) 由丙烯得到的全同立构聚丙烯和L-氧化丙烯 制得的聚氧化丙烯, 有无旋光性?

(3) 用 $R-CH=CH-CH=CH-COOR'$ 单体聚合, 理论上可能得到哪几种 1, 4 加成的有规聚合物?

(1981年 武汉大学)

分析: 烯类单体进行定向聚合, 得到的是等规聚合物。对链节只有一个不对称碳原子(C^*)的, 很容易写出其异构体, 而链节中有两个 C^* 或者有两个 C^* 再加上一个双键的, 写起来较困难。为此先介绍一下写异构体的方法。

一般地, 先把大分子主链按反式锯齿形展开成水平面。从主链平面向后看过去, 如图 1-1, 以链节为单位看 C^* 原子上的取代基或原子的原子序数的排列。若原子序数由大到小为顺时针方向的, 为R构型, 反时针的为S构型。

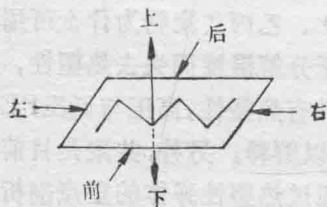


图 1-1

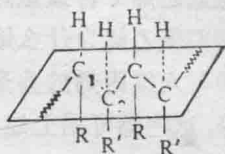


图 1-2

下面举两例说明这个问题:

其一, 如图 1-2。看 C_1^* : C_2^* 及其相连的大分子链算在一起, 原子序数最大 (这一点与小分子不同), R 次之, H 原子最小, 依次以顺时针方向减小。即 C_1^* 为 R 构型。

看 C_2^* : 其取代基以由 C_1^* 相连的大分子链原子序数为最大, R' 次之, H 原子最小。依次以反时针方向减少。即 C_2^* 为 S 构

型。这样的聚合物链节 C^* 的构型为 $\langle R-S \rangle$ ，其中两个 C^* 的构型不同，最大的特点是取代基 R, R' 在主链平面的同侧。

其二，如图1-3。

C_1^* : $-C_2^* \rightsquigarrow R \rightarrow H$ ，反时针方向，即为S构型。

C_2^* : $\rightsquigarrow C_1^* \rightarrow R' \rightarrow H$ ，反时针方向，即为S构型。这样的聚合物链节中 C^* 的构型为 $\langle S-S \rangle$ ，其中两个 C^* 的构型相同，它们的取代基 R, R' 分别在主链平面的两侧。

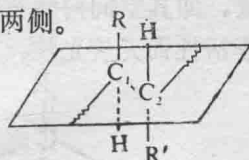


图 1-3

有了这个知识，就很容易写出链节中有两个 C^* 的异构体。

解：(1) $RCH=CHR'$ 型单体进行定向聚合，可得到四种有规立构聚合物。

①叠同双全同：链节中两个 C^* 的构型相同，所以叫叠同；且所有链节中 C^* 的构型都相同，所以叫全同。双代表两个 C^* 。即 $\langle R-R \rangle_n$ 或 $\langle S-S \rangle_n$ ，利用上面的知识，就很容易写出其结构式如图1-4。



图 1-4

②叠同双间同：链节中两个 C^* 的构型仍相同，而主链中相邻两链节构型相反，即 $\langle RR \rangle \langle SS \rangle \langle RR \rangle \langle SS \rangle$ ，如图1-5。

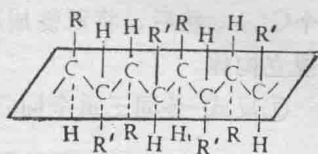


图 1-5

③非叠同（对映）双全同：链节中两个 C^* 构型相反，但主链中每个链节的构型都相同，即 $\langle RS \rangle_n$ 或 $\langle SR \rangle_n$ ，如图1-6。

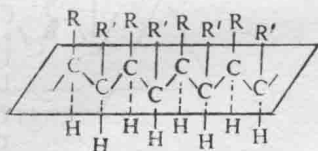


图 1-6

④非叠同（对映）双间同：
链节中两个C*构型相反，主链中
相邻两个链节构型也相反，即
—RS—SR—RS—SR—或—SR
—RS—SR—RS—，如图1-7。

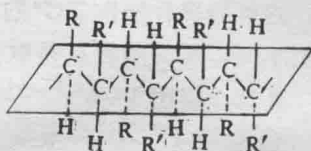
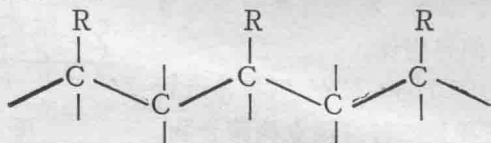


图 1-7

(2)由丙烯得到的全同立构的聚丙烯，由于有内对称因素，即其空间构型有对称性，发生了内消旋作用，所以不显光学活性而无旋光性。



L-氧化丙烯可选用光学活性催化剂，使它开环聚合的聚氧化丙烯有光学活性，如选用二乙基锌-R-冰片催化体系。（所谓光学活性催化剂，就是用外消旋单体聚合时，这种催化剂可使其中一种构型的单体聚合，获得光学活性聚合物）

(3)先将双键成反式，根据(1)可写成4种立构体（因有2个C*）。然后，将双键成顺式，又可写出4种。故共有8种有规立构体。

①反式-叠同三重全同立构：

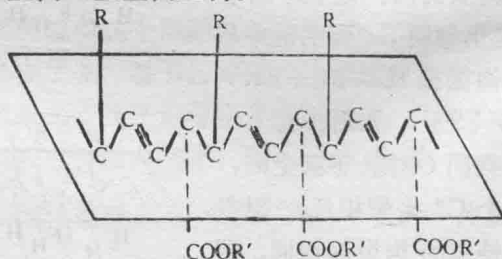


图 1-8

②反式-叠同三重间同立构：

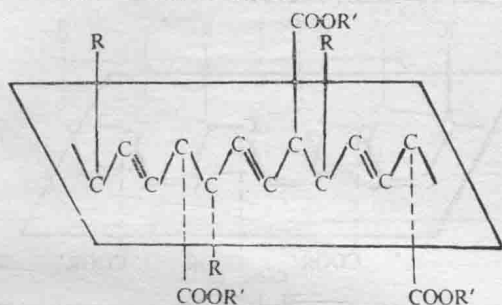


图 1-9

③反式-非叠同三重全同立构：

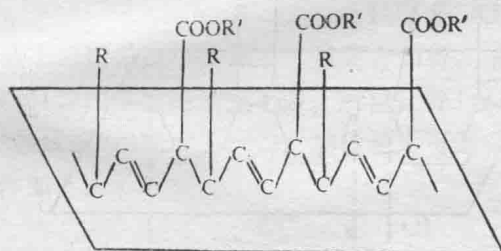


图 1-10

④反式-非叠同三重间同立构：

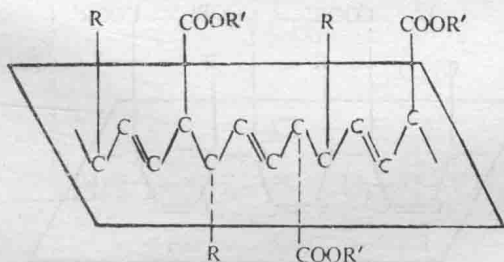


图 1-11

⑤顺式-叠同三重全同立构：

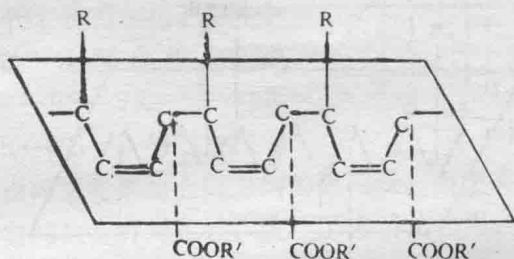


图 1-12

⑥顺式-叠同三重间同立构：

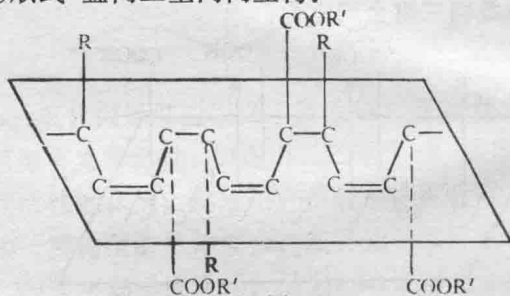


图 1-13

⑦顺式-非叠同三重全同立构：

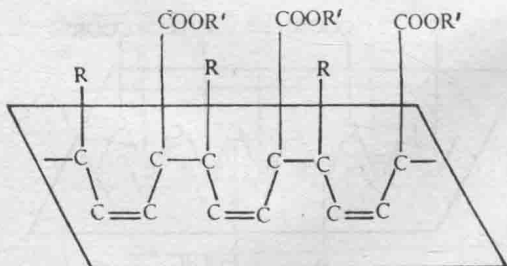


图 1-14

⑧顺式-非叠同三重间同立构:

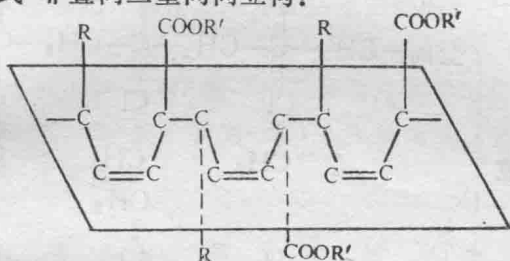
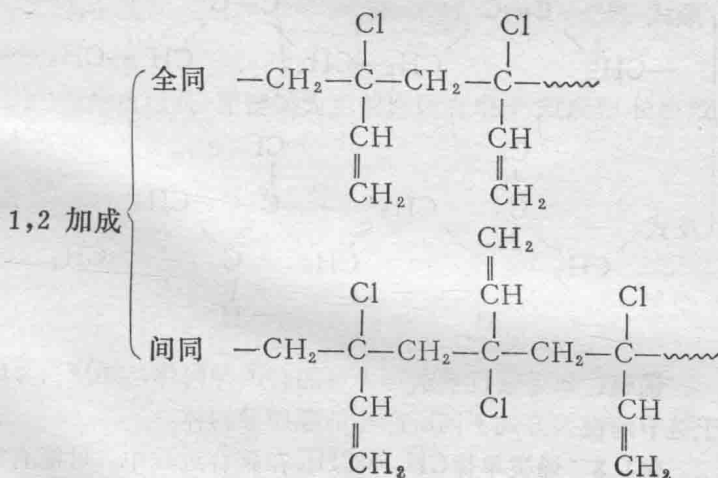


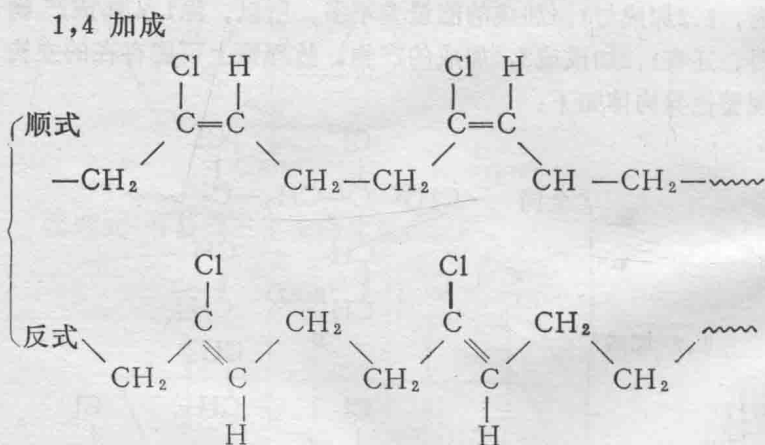
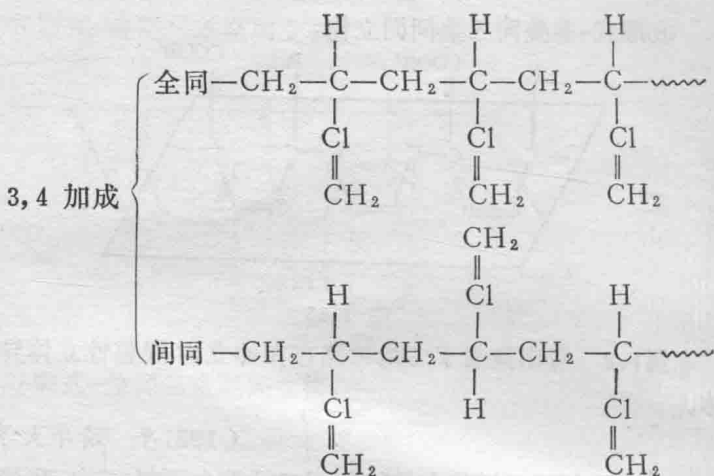
图 1-15

例1.2 写出聚氯丁二烯可能存在的立构规整性立体异构体。

(1981年 清华大学)

解: 聚氯丁二烯是由单体氯丁二烯聚合而得。由于聚合时, 1,2加成与1,4加成的能量差不多, 所以, 除1,4加成产物外, 还有1,2加成或3,4加成的产物, 故理论上可能存在的立构规整性异构体如下:





说明：如果题目要求写出可能有的异构体，还应当写出由于链节的键接方式不同所产生的顺序异构体。

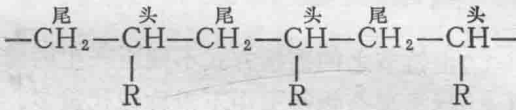
例1.3 烯类单体 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 在聚合过程中，可能有的键

接方式？试说明这种键接方式为什么是主要的？

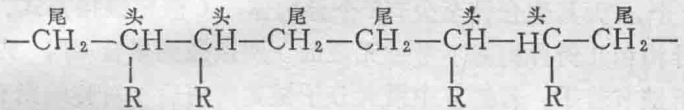
(1984年 天津大学)

解：(1) $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 型单体在聚合过程中可能有三种键接方式：头-尾、头-头（或尾-尾）和无规键接。其中可能性最大的是头-尾键接。

头-尾接：



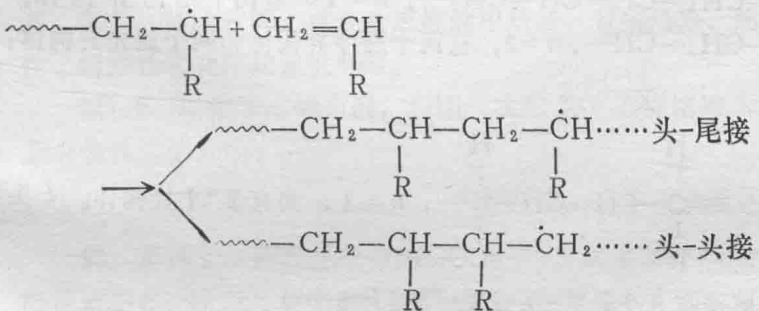
头-头或
尾-尾接：



无规接：



(2) 为什么以头-尾键接为主的原因有电子效应和位阻效应两个方面。



按头-尾连接时，从电子效应看，取代基与独电子相连接于同一个碳原子上，苯基类的取代基与自由基有共轭效应，加上相邻的次甲基的超共轭效应，使带独电子的碳原子上的电子云得到分散，因此，自由基得以稳定。另外，从位阻效应来说， $-\text{CH}_2-$ 端空间位阻小，有利于头-尾连接，而头-头或尾-尾连接则刚好相反。以上两种因素都说明了头-尾连接是主要的。

讨论：(1)由链节之间连接方式不同所产生的异构体叫顺序异构体；(2)烯类聚合物链节中不对称取代越多，不对称点也越多，则聚合物的异构体数也就越多。设链节中不对称点有 n 个，则其聚合物至少有 2^n 个异构体。(假定键接方式、旋光异构和几何异构都不考虑无规的)所以碰到聚合物，先从分析链节着手。若链节中沿大分子链走向前后不对称的则有顺序异构体；链节的主链上有不对称碳原子和孤立双键的便有旋光

和几何异构体。如 $-\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{X}}{|}}{\underset{\underset{\text{X}}{|}}{\text{C}}}-$ ， $n=1$ ，有两个顺序异构体；

$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ， $n=1$ ，有两个几何异构体；

$-\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{X}}{|}}{\text{CH}}-$ ， $n=2$ ，有两个顺序异构体和两个旋光异构体；

$$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} \\ | \qquad \qquad | \\ -\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}- \\ | \qquad \qquad | \\ \text{R} \qquad \text{COOR}' \end{array}, n=4, \text{ 共有 } 2^4 \text{ 个异构体。 (头}$$

-尾接有 8 个；头-头或尾-尾接有 8 个)

例1.4 聚乙烯是塑料，全同立构的聚丙烯也是塑料，为什么乙烯与丙烯的共聚物可制成乙丙橡胶？

（1981年 清华大学）

思路：从聚乙烯和全同聚丙烯链的规整性遭到破坏，导致结晶能力下降或丧失考虑。

解：聚乙烯的 $T_g = -68^\circ\text{C}$ ，聚丙烯的 $T_g = -10^\circ\text{C}$ ， T_g 都低于室温，照理都是做橡胶的材料。但由于PE的链节最规整，最对称，且体积最小（都是氢原子），因此，PE非常容易结晶，甚至用液氮使熔体骤冷也得不到完全非晶体。由于结晶是紧密堆砌，限制了链段的运动，使弹性表现不出来。而且强度、耐热性都相应提高，所以只能做塑料或纤维，而不宜做橡胶。全同立构的聚丙烯，也由于结构的规整性使之易于结晶故只作塑料而不能作橡胶用。但乙丙共聚物中引入了无规排列的侧甲基—CH₃，破坏了链的规整性，使之结晶能力下降。当乙烯与丙烯在共聚物中达到一定比例时，此乙丙共聚物就完全不结晶，在室温下，弹性能充分表现出来，所以可作橡胶用。

乙丙橡胶最大的特点是主链中无双键和体积庞大的极性侧基。因此，该橡胶的比重在合成橡胶中最轻，且耐热性、耐候性、耐寒性和化学稳定性都好。

例1.5 以聚丁二烯为例，说明一次结构（近程结构）对聚合物性能的影响？

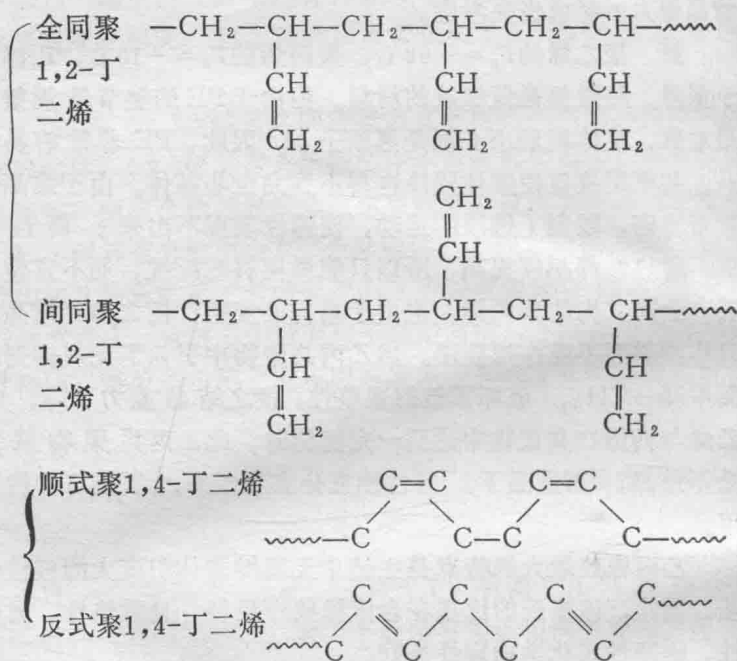
（1983年 北京工业学院）

解：单体丁二烯进行配位聚合，由于1,2加成与1,4加成的能量差不多，所以可得到两类聚合物。一类是聚1,2-丁二烯，

通式是 $\text{-(CH}_2\text{—CH)}_n$ ；另一类是聚1,4-丁二烯，通式是

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2=\text{CH}_2 \end{array}$$

$\text{-(CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{)}_n$ 。每一类都可能存在立体异构，如：



由于一次结构不同，导致聚集态结构不同，因此性能不同。其中顺式聚1,4-丁二烯规整性差，不易结晶，常温下是无定形的弹性体，可作橡胶用。其余三种，由于结构规整易结晶，使聚合物弹性变差或失去弹性，不易作橡胶用，其性能之差详见表1-1。

表1-1 聚丁二烯的物理性质

异构高 分子	熔点℃	密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	溶解性 (烃类 溶剂)	一般物性 (常温)	回弹性	
					20℃	90℃
全同聚1,2 -丁二烯	120~125	0.96	难	硬, 韧, 结晶性	45~55	90~92
间同聚1,2 -丁二烯	154~155	0.96	难	硬, 韧, 结晶性		
顺式聚1,4 -丁二烯	4	1.01	易	无定形 弹性体	88~90	92~95
反式聚1,4 -丁二烯	135~148	1.02	难	硬, 韧, 结晶性	75~80	90~93

例1.6 说明SBS型嵌段共聚物的聚集态结构, 并从结构说明其玻璃化温度、动态力学性能、拉伸强度、透明性的特点(参比丁苯无规共聚物或其混合物)。

(1981年 大连工学院)

解: (1) SBS型嵌段共聚物是在室温下呈橡胶弹性, 加热又能流动的弹性体, 又叫做热塑性弹体。其聚集态结构为两相结构, 两端为聚苯乙烯(PS)硬段, 玻璃化温度高于室温。中间为玻璃化温度低于室温的橡胶段——聚丁二烯(PB)段。PS段聚集在一起称为“微区”, 这些微区分散在周围大量的橡胶弹性链段之间, 为分散相, 形成物理交联, 阻止聚合物链的冷流。中间软段形成连续的橡胶相呈现高弹性, 在通常使用温度下, 这种共聚物几乎与普通的硫化橡胶没有区别, 但它们的分子链间无共价键交联, 当温度超过PS的玻璃化温度时, PS“微区”破坏, 可进行流动成型, 又具有热塑性。