

普通高等教育“十二五”规划教材

# 高分子化学与物理 学习指导及习题集

GAOFENZI HUAXUE YU WULI XUEXIZHIDAO JI XITIJ

俞强 主编 魏无际 副主编

全书共分 13 章, 前 11 章的编排顺序与《高分子化学与物理基础》的章节相对应。每章内容都分成学习要求、内容提要、习题解答、拓展练习四个部分。内容提要部分简明扼要地给出了每章的重要内容和知识点; 习题解答部分则针对教材中的习题提供了详细的解析过程和参考答案; 拓展练习部分为学生进行拓展训练提供了练习题, 包括名词解释、选择填空、简答题及计算题。除了与教科书中对应的各章外, 本书还设置了第 12 章“考研模拟试卷”和第 13 章“考研模拟试卷参考答案”, 提供了 5 份考研模拟试题和相关的参考答案, 供有考研意向的学生参考。

本书作为《高分子化学与物理基础》教材的配套学习辅导用书, 同时也可作为考研复习用书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学与物理学习指导及习题集/俞强主编.  
北京: 化学工业出版社, 2012. 2  
普通高等教育“十二五”规划教材  
ISBN 978-7-122-13068-6

I. 高… II. 俞… III. ①高分子化学-高等学校-  
教学参考资料②高聚物物理学-高等学校-教学参考资料  
IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 265314 号

---

责任编辑: 杨 菁  
责任校对: 边 涛

文字编辑: 晁景岩  
装帧设计: 张 辉

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 装: 三河市延风印装厂  
787mm×1092mm 1/16 印张 12½ 字数 324 千字 2012 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

随着高分子材料在工业领域和高新技术领域的应用越来越广泛，许多专业技术人员都需要了解和掌握高分子科学的基本原理和知识。因此，近年来我国高校有越来越多的本科专业在培养方案中安排了高分子科学方面的课程，这些专业包括化学、应用化学、材料化学、材料物理、复合材料、化学工程与工艺、林产化工、轻化工程、包装工程、纺织工程、生物工程、制药工程、环境工程以及生物科学与技术等。根据这种趋势，魏无际等人主编了一本《高分子化学与物理基础》教材，将高分子化学和高分子物理的基础内容进行糅合和精简，该教材自 2005 年由化学工业出版社出版以来，深受各类型和各个层次读者的欢迎。与此同时，读者们希望有一本与该教材配套的学习辅导书，以便加深对高分子化学与物理基本原理的理解，更好地消化和吸收课程的精髓，巩固和提高所学知识。为此，我们编写了这本学习指导及习题集，一方面作为《高分子化学与物理基础》教材的配套学习辅导用书，同时也可作为考研复习用书。

全书共分 13 章，前 11 章的编排顺序与《高分子化学与物理基础》的章节相对应。每章内容都分成学习要求、内容提要、习题解答、拓展练习四个部分。内容提要部分简明扼要地给出了每章的重要内容和知识点；习题解答部分则针对教材中的习题提供了详细的解析过程和参考答案；拓展练习部分为学生进行拓展训练提供了练习题，包括名词解释、选择填空、简答题及计算题。除了与教科书中对应的各章外，本书还设置了第 12 章“考研模拟试卷”和第 13 章“考研模拟试卷参考答案”，提供了 5 份考研模拟试题和相关的参考答案，供有考研意向的学生参考。

本书由俞强、魏无际、李坚、刘晶如、朱梦冰、江国栋编写。其中，俞强编写第 1 章和第 6 章，李坚编写第 2 章至第 5 章，刘晶如编写第 8 章、第 10 章和第 12 章，朱梦冰编写第 7 章、第 9 章和第 11 章，江国栋编写第 13 章。俞强和魏无际对全书进行统稿和定稿。本书编写过程中参考了国内外众多优秀的高分子教科书、学习指导书和部分高校近年来的研究生入学考试试卷，并列入了书后参考文献中，在此一并向作者致以诚挚的感谢。

由于编者水平所限，书中难免存在错误和缺点，敬请同行和读者批评指正。

编者

2011 年 9 月于常州大学

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1	4.2.3 配位聚合 .....	50
1.1 学习要求 .....	1	4.3 习题解答 .....	53
1.2 内容提要 .....	1	4.4 拓展练习 .....	58
1.2.1 高分子的基本概念 .....	1	<b>第 5 章 共聚合反应</b> .....	62
1.2.2 分子量多分散性的概念 .....	2	5.1 学习要求 .....	62
1.2.3 高分子的分类和命名 .....	2	5.2 内容提要 .....	62
1.2.4 聚合反应的分类 .....	2	5.2.1 共聚合反应和共聚物的基本 概念 .....	62
1.2.5 高分子的结构和物理状态 .....	3	5.2.2 二元共聚组成方程式 .....	63
1.3 习题解答 .....	5	5.2.3 竞聚率 .....	63
1.4 拓展练习 .....	9	5.2.4 共聚组成曲线 .....	64
<b>第 2 章 缩聚和逐步聚合</b> .....	11	5.2.5 控制共聚组成的方法 .....	66
2.1 学习要求 .....	11	5.2.6 $Q-e$ 概念 .....	67
2.2 内容提要 .....	11	5.2.7 离子型共聚合 .....	68
2.2.1 线形缩聚反应 .....	11	5.3 习题解答 .....	68
2.2.2 缩聚反应的逐步和平衡 .....	12	5.4 拓展练习 .....	72
2.2.3 线形缩聚反应动力学 .....	13	<b>第 6 章 高分子的化学反应</b> .....	75
2.2.4 线形缩聚产物分子量的控制及分 子量分布 .....	14	6.1 学习要求 .....	75
2.2.5 体形缩聚反应 .....	16	6.2 内容提要 .....	75
2.2.6 逐步聚合反应实施方法 .....	17	6.2.1 高分子化学反应的分类和特征 .....	75
2.3 习题解答 .....	17	6.2.2 分子链侧基或端基的官能团 反应 .....	76
2.4 拓展练习 .....	21	6.2.3 高分子的交联反应 .....	76
<b>第 3 章 自由基聚合</b> .....	24	6.2.4 高分子的接枝反应 .....	76
3.1 学习要求 .....	24	6.2.5 高分子的扩链反应 .....	76
3.2 内容提要 .....	24	6.2.6 高分子的降解和老化 .....	77
3.2.1 自由基聚合的单体 .....	24	6.3 习题解答 .....	77
3.2.2 自由基的结构特点与反应 .....	25	6.4 拓展练习 .....	79
3.2.3 自由基聚合机理 .....	25	<b>第 7 章 高分子的结构</b> .....	81
3.2.4 自由基聚合的引发剂 .....	26	7.1 学习要求 .....	81
3.2.5 自由基聚合反应动力学 .....	27	7.2 内容提要 .....	81
3.2.6 自由基聚合的分子量 .....	28	7.2.1 高分子的近程结构 .....	81
3.2.7 阻聚原理及阻聚剂作用 .....	30	7.2.2 高分子的远程结构 .....	83
3.2.8 自由基聚合实施方法 .....	31	7.2.3 链柔性 .....	83
3.3 习题解答 .....	32	7.2.4 高分子构象的统计计算 .....	85
3.4 拓展练习 .....	42	7.2.5 高分子聚集态结构的基本概念 .....	86
<b>第 4 章 离子及配位聚合</b> .....	48	7.2.6 高分子的结晶结构 .....	86
4.1 学习要求 .....	48	7.2.7 结晶度与物理性能 .....	88
4.2 内容提要 .....	48	7.2.8 高分子的结晶过程 .....	88
4.2.1 阳离子聚合 .....	48	7.2.9 聚合物结晶动力学 .....	89
4.2.2 阴离子聚合 .....	49	7.2.10 高分子的非晶态结构 .....	90

7.2.11 高分子的取向态结构 .....	90	10.2 内容提要 .....	149
7.2.12 高分子的液晶态结构 .....	91	10.2.1 高分子溶解的特点 .....	149
7.2.13 高分子共混体系的聚集态结构 .....	92	10.2.2 高分子溶剂的选择原则 .....	150
7.3 习题解答 .....	94	10.2.3 高分子稀溶液热力学理论 (Flory-Huggins 似晶格理论) .....	150
7.4 拓展练习 .....	101	10.2.4 聚合物分子量统计平均方法 .....	151
<b>第 8 章 高分子的热运动、力学状态及其转变</b> .....	108	10.2.5 聚合物分子量分布的表示方法 .....	152
8.1 学习要求 .....	108	10.2.6 数均分子量的测定方法 .....	153
8.2 内容提要 .....	108	10.2.7 黏均分子量的测定 .....	153
8.2.1 聚合物分子运动的特点 .....	108	10.2.8 凝胶渗透色谱 (GPC) .....	154
8.2.2 聚合物的力学状态和转变 .....	110	10.3 习题解答 .....	155
8.2.3 玻璃化转变和玻璃化转变温度 $T_g$ .....	111	10.4 拓展练习 .....	159
8.2.4 次级转变 .....	114	<b>第 11 章 高分子的电性能、热性能以及光学性质</b> .....	163
8.2.5 结晶熔融转变 .....	114	11.1 学习要求 .....	163
8.2.6 黏流转变和黏流温度 .....	116	11.2 内容提要 .....	163
8.2.7 高分子熔体的流动行为 .....	117	11.2.1 高分子的介电性质 .....	163
8.2.8 影响高分子熔体黏度的因素 .....	118	11.2.2 高分子的导电性质 .....	163
8.2.9 高分子熔体弹性效应产生的原因及对策 .....	118	11.2.3 高分子的介电击穿 .....	164
8.3 习题解答 .....	119	11.2.4 高分子的静电现象 .....	164
8.4 拓展练习 .....	129	11.2.5 高分子的热稳定性 .....	164
<b>第 9 章 高分子固体的力学性质</b> .....	133	11.2.6 高分子的热膨胀 .....	165
9.1 学习要求 .....	133	11.2.7 高分子的光学性能 .....	165
9.2 内容提要 .....	133	11.3 习题解答 .....	165
9.2.1 玻璃态和晶态高分子的力学性质 .....	133	11.4 拓展练习 .....	166
9.2.2 聚合物的屈服 .....	136	<b>第 12 章 考研模拟试卷</b> .....	167
9.2.3 聚合物的破坏和理论强度 .....	136	12.1 模拟试卷 (一) .....	167
9.2.4 高分子弹性体的力学性能 .....	138	12.2 模拟试卷 (二) .....	168
9.2.5 交联聚合物的溶胀 .....	139	12.3 模拟试卷 (三) .....	169
9.2.6 高分子的黏弹性 .....	139	12.4 模拟试卷 (四) .....	170
9.2.7 黏弹性数学模型 .....	141	12.5 模拟试卷 (五) .....	171
9.2.8 Boltzmann 叠加原理 .....	142	<b>第 13 章 考研模拟试卷参考答案</b> .....	173
9.2.9 黏弹性的温度依赖性——时温等效原理 .....	142	13.1 模拟试卷 (一) 参考答案 .....	173
9.3 习题解答 .....	142	13.2 模拟试卷 (二) 参考答案 .....	177
9.4 拓展练习 .....	145	13.3 模拟试卷 (三) 参考答案 .....	181
<b>第 10 章 高分子溶液性质</b> .....	149	13.4 模拟试卷 (四) 参考答案 .....	185
10.1 学习要求 .....	149	13.5 模拟试卷 (五) 参考答案 .....	188
		<b>参考文献</b> .....	193

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 学习要求

(1) 掌握高分子的基本概念，了解高分子化合物与聚合物的区别与联系，了解单体单元、结构单元、重复单元、聚合物等概念之间的区别与联系。

(2) 了解聚合物分子量及其多分散性的概念，掌握数均分子量和重均分子量的定义，了解多分散性指数的意义。

(3) 掌握高分子的分类和命名方法，熟悉高分子的命名规则，能够正确地对高分子进行分类和命名。

(4) 熟悉聚合反应的分类方法以及不同类型聚合反应的特点，熟悉按照元素组成和结构变化关系分类和按照反应机理分类的优缺点，了解连锁聚合反应和逐步聚合反应的机理。

(5) 了解高分子结构及性能的一般特征，熟悉高分子的结构层次及各层次所涉及的内容。

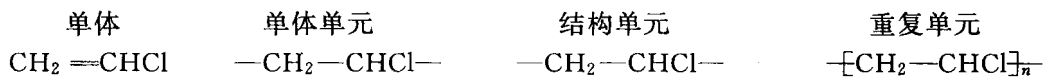
(6) 了解高分子的物理状态及力学状态。

## 1.2 内容提要

### 1.2.1 高分子的基本概念

高分子化合物是分子量非常高的一类化合物的总称，简称高分子或大分子。由于分子量巨大，显示出与低分子化合物完全不同的性能和用途。通常情况下，“高分子”、“大分子”和“聚合物”可以相互混用。严格意义上，“大分子”是高分子化合物的总称，而“聚合物”则是由单体通过聚合反应形成的高分子化合物，其长链大分子由许多结构单元通过共价键重复连接，分子链上的结构单元数目称为聚合度。

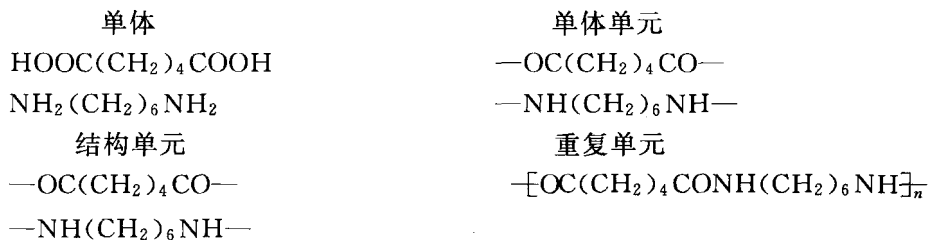
对于由单烯烃聚合得到的均聚物，例如聚氯乙烯：



此类聚合物的分子量  $M$  是结构单元分子量  $M_0$  与聚合度  $\bar{X}_n$  的乘积：

$$\bar{M} = M_0 \times \bar{X}_n$$

对于由二元酸与二元胺聚合得到聚酰胺，例如尼龙 66：



此类聚合物的重复单元含有两种结构单元，聚合度  $\bar{X}_n$  是重复单元数  $n$  的两倍，其分子量为：

$$\bar{M} = \bar{X}_n \times (M_1 + M_2) / 2$$

式中,  $M_1$  和  $M_2$  分别是结构单元 1 和结构单元 2 的分子量。

### 1.2.2 分子量多分散性的概念

由于聚合反应的随机性, 聚合物的分子量存在多分散性。因此, 聚合物不是均一的, 只能用平均分子量来表示其分子量情况。采用的统计平均方法不同, 得到的平均分子量数值也不相同, 比较常见的有数均分子量和重均分子量两种。

(1) 数均分子量

$$\bar{M}_n = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \cdots + M_i N_i + \cdots + M_n N_n}{N_1 + N_2 + \cdots + N_i + \cdots + N_n} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

(2) 重均分子量

$$\bar{M}_w = \frac{M_1 W_1 + M_2 W_2 + \cdots + M_i W_i + \cdots + M_n W_n}{W_1 + W_2 + \cdots + W_i + \cdots + W_n} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

式中,  $M_i$  为不同级分的分子量,  $N_i$  为不同级分的分子数量;  $W_i$  为不同级分的质量。

对于具有分子量多分散性的聚合物, 重均分子量大于数均分子量, 重均分子量与数均分子量的比值定义为多分散性系数 ( $D$ ), 它反映分子量分布的不均匀性。 $D$  值越大, 表明分子量分布越宽、分布越不均匀。对于单分散性聚合物,  $D$  值为 1。

$$D = \bar{M}_w / \bar{M}_n$$

### 1.2.3 高分子的分类和命名

高分子的分类主要有以下两种方法。

(1) 按照性质和用途分类 将高分子分为塑料、橡胶、纤维、涂料、黏合剂等几大类。橡胶包括天然橡胶和合成橡胶; 纤维包括天然纤维和合成纤维; 塑料分成热塑性塑料和热固性塑料。

(2) 按照组成和结构分类 将高分子分成碳链、杂链和元素有机高分子三大类。

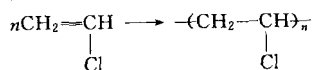
高分子的命名方法种类繁多, 有作为商品流通的俗名而形成的商品命名法, 有根据人们的约定俗成形成的习惯命名法, 有从单体或高分子结构特征而来的结构特征命名法, 也有国际纯粹与应用化学联合会制定的系统命名法。各种命名法有其一定的命名原则和规律, 但相互之间不具有兼容性, 因此容易引起混淆。为了使初学者不至于在高分子的名称上产生混乱, 需要比较详细地介绍各种命名方法的主要原则和规律。此外, 对于一些常见的通用塑料、工程塑料、通用橡胶、特种橡胶以及合成纤维, 要清楚地给出它们的中文名称、结构式、英文名称缩写及商品名。

### 1.2.4 聚合反应的分类

由小分子单体合成聚合物的反应称为聚合反应。聚合反应的种类众多, 对聚合反应分类也涉及分类方法。

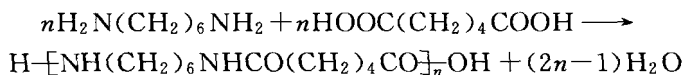
(1) 按照元素组成和结构变化关系分类 根据反应前后单体与聚合物的元素组成和结构所发生的变化, 可以将聚合反应分成加聚反应和缩聚反应两大类。

① 加聚反应 单体之间的加成而形成聚合物的反应, 例如由氯乙烯合成聚氯乙烯:



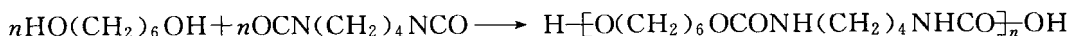
加聚反应前后单体与聚合物的元素组成相同，化学结构基本相同，只有电子结构有所改变。聚合物分子量是单体分子量的整数倍。

② 缩聚反应 单体之间通过官能团的缩合而形成聚合物的反应，例如己二胺和己二酸反应生成尼龙 66：

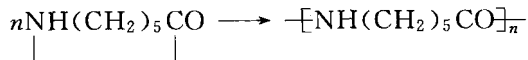


缩聚反应有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物生成，反应前后单体与聚合物的化学组成和结构都发生了变化，缩聚物的分子量不再是单体分子量的整数倍。此外，缩聚反应一般是官能团的反应，缩聚产物中留有官能团的结构特征，如酰胺键—NHCO—、酯键—OCO—、醚键—O—等。

但是对于二元醇和二异氰酸酯合成聚氨酯的反应：



该反应是通过官能团进行的，产物结构上具有官能团结构特征，应属于缩聚反应；但是从反应前后元素组成变化关系来看，又应属于加聚反应。类似的情况还包括己内酰胺开环聚合合成尼龙 6 的反应，从元素组成变化上看，应属于加聚反应，但产物却是典型的缩聚物。



因此，按照元素组成和结构变化关系对聚合反应进行分类有其局限性。

(2) 按照反应机理分类 根据反应机理，可以将聚合反应分成连锁聚合反应和逐步聚合反应两大类。

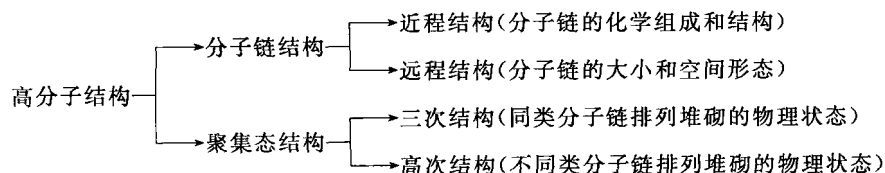
① 连锁聚合反应 聚合反应由链引发、链增长、链终止等基元反应组成，链引发的功能是产生活性中心；活性中心形成后即通过链增长反应形成聚合物增长链；而链终止的功能是终止聚合物增长链的活性，形成大分子。各基元反应的速率常数和活化能相差很大。例如，以自由基为活性中心的连锁聚合反应，链引发缓慢，链增长和链终止极快，活性中心产生后立即形成聚合物大分子，聚合体系中始终由单体和聚合物两部分组成，单体转化率随反应时间不断增加，而聚合物分子量变化不大。

② 逐步聚合反应 在小分子单体转变成聚合物的过程中，反应逐步进行，且每一步反应的速率和活化能基本相同。反应开始后单体迅速转变为二聚体、三聚体等低聚物，即反应初期单体的转化率就非常高，随后与时间无关；低聚物之间通过官能团继续反应，使分子量逐渐增大，但直到反应后期才会形成高分子量聚合产物。

该分类方法涉及了反应的机理和本质。根据该方法分出的两类聚合反应，分别具有相同的机理特征和规律，从而有可能按照共同的规律来控制聚合速率和分子量。

### 1.2.5 高分子的结构和物理状态

#### (1) 高分子的结构层次



① 近程结构 组成高分子的最基本的微观结构，主要涉及分子链的化学组成、构造和构型，属于化学结构的范围，所以又称为化学结构。该结构层次对聚合物的基本性能具有决定性的影响。



② 远程结构 涉及分子链的长短以及在空间的几何形状。分子链长短是分子量大小和分布的问题，分子链在空间的几何形状是构象的问题。由于分子链上众多化学键的内旋转，分子链在空间可呈现出各种不同的几何形状，即呈现不同构象。比较典型的有伸直链构象、无规线团构象、折叠链构象、螺旋链构象。

③ 三次结构 由同类分子链之间相互排列堆砌所形成的聚集态结构。根据分子链排列堆砌的方式，可分别形成晶态、非晶态、取向态和液晶态等聚集态。

④ 高次结构 由不同类聚合物分子链排列堆砌所形成的聚集态结构。一般涉及不同聚合物共混形成的多相聚合物体系以及一些生物高分子。

## (2) 高分子结构的特点

① 链状大分子结构 大分子链由结构单元通过共价键重复连接而成，分子链上结构单元的数量（聚合度）通常在  $10^3 \sim 10^5$  范围，而分子量通常在  $10^4 \sim 10^6$  范围。聚合物分子链通常呈线形或支化形状。

② 链结构的不均匀性 具体表现为分子量的不均匀性、结构单元键接顺序的不均匀性、空间构型分布的不均匀性、共聚组成分布的不均匀性。

③ 链柔性 with 链刚性 根据分子主链上的化学键是否可以发生内旋转，分子链可呈现出链柔性或链刚性。一般高分子主链具有一定的内旋转自由度，使大分子链通常呈卷曲状态；由于分子热运动，分子链的形状也在不断地变化，从而表现出一定的柔性。但是如果大分子主链不能发生内旋转，大分子链则成为刚性链。柔性链聚合物与刚性链聚合物具有完全不同的力学性能和热性能。

④ 聚集态结构的多样性 高分子的聚集态结构由众多分子链排列堆砌而成，不同的排列堆砌方式可以形成不同的聚集态结构，包括三维有序排列的晶态结构、杂乱无章排列的非晶态结构、在某个方向呈优势排列的取向态结构等。聚集态结构的改变会对聚合物的使用性能带来巨大的影响。

由于上述特点，高分子表现出许多小分子不具备的独特性能，例如高弹性、黏弹性、可塑性、成纤性、成膜性等。

(3) 高分子的物理状态 高分子的聚集态由众多分子链排列堆砌而成。由于分子量非常高，分子间作用力非常大，远远超过了分子链上化学键的键能。对高分子加热后，当外界能量还不足以克服分子之间作用力时，分子链上的化学键就会断裂。因此高分子不可能出现气态。

通常情况下，高分子以固态存在。固态高分子分为两类：一类是结晶高分子，其内部分子链之间的相互排列非常规整，形成了三维有序的晶体结构，聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺等聚合物属于此类；另一类是非晶高分子，其内部分子链以无规线团状杂乱无章的排列堆砌，聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯属于此类。结晶聚合物加热到一定温度时，结晶结构

被破坏，晶态转变为非晶态。而非晶高分子随温度升高会依次出现如图 1-1 所示的三种力学状态：玻璃态、高弹态、黏流态。

① 玻璃态 抵抗变形的能力很强，具有坚硬固体的性质。

② 高弹态 具有大变形能力，而且外力去除后形变还可以恢复。

③ 黏流态 成为黏性流体，可以发生不可逆的黏性流动。

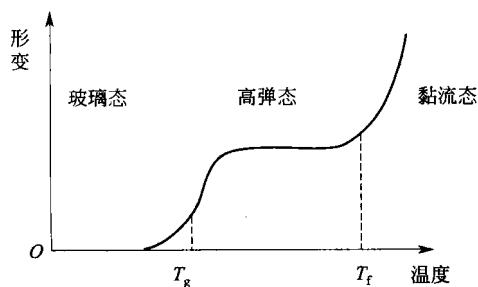


图 1-1 非晶聚合物的温度-形变曲线

玻璃态和高弹态之间的转变称为玻璃化转变，相应的转变温度称为玻璃化转变温度，用  $T_g$  表示。高弹态向黏流态的转变称为黏流转变，相应的转变温度称为黏流温度，用  $T_f$  表示。

高分子处于不同力学状态时会表现出不同的力学行为，这些力学行为就决定了高分子的用途。如果常温下高分子处于玻璃态，可以作为塑料使用，玻璃化转变温度是其使用温度的上限。若常温下高分子处于高弹态，可以作为橡胶使用，玻璃化转变温度是其使用温度的下限。而大多数高分子的成型加工（包括挤出、注塑、吹塑、流延等）则是在黏流态下进行，因为成型加工过程要求高分子具有良好的流动性。

### 1.3 习题解答

1. 解释单体、结构单元、重复单元、聚合物、聚合度的含义。

答：(1) 单体 带有某种官能团并具有聚合能力的低分子化合物，或能参与聚合反应并形成分子链中结构单元的低分子化合物。

(2) 结构单元 单体参与聚合后在分子链中所形成的化学结构，也称为单体单元。

(3) 重复单元 分子链上由化学键重复连接而成的化学结构相同的最小单元，也称为链节。

(4) 聚合物 由许多化学组成和结构相同的结构单元通过共价键重复连接而成的高分子化合物。

(5) 聚合度 平均每个分子链上具有的结构单元的数目称为聚合度。

2. 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分子式。根据下表所列分子量，计算聚合度。根据这 6 种聚合物的分子量和聚合度，试认识塑料、纤维和橡胶的差别。

答：

聚合物	结构单元/重复单元	结构单元分子量	聚合物分子量/万	聚合度
聚氯乙烯	$-\text{[CH}_2\text{CHCl]}_n-$	62.5	5~15	800~2400
聚苯乙烯	$-\text{[CH}_2\text{CH(C}_6\text{H}_5\text{)]}_n-$	104	10~30	962~2885
涤纶	$-\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{O—OCC}_6\text{H}_4\text{CO]}_n-$	192	1.8~2.3	94~120
尼龙 66	$-\text{[NH(CH}_2\text{)}_6\text{NH—CO(CH}_2\text{)}_4\text{CO]}_n-$	$(114+112)/2=113$	1.2~1.8	106~159
聚丁二烯	$-\text{[CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{]}_n-$	54	25~30	4630~5556
天然橡胶	$-\text{[CH}_2\text{CH=C(CH}_3\text{)CH}_2\text{]}_n-$	68	20~40	2941~5882

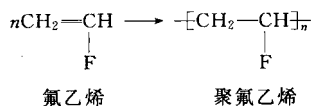
根据以上数据可以看出，纤维（涤纶、尼龙 66）分子量最小；橡胶（聚丁二烯、天然橡胶）分子量最大；塑料（聚氯乙烯、聚苯乙烯）的分子量居中。橡胶多为聚二烯烃类化合物，分子链柔性大，分子间作用力小，而纤维常为有氢键作用或结晶的聚合物，而塑料的分子间作用力居二者之间。

3. 写出下列单体的聚合反应式，以及单体、聚合物的名称。

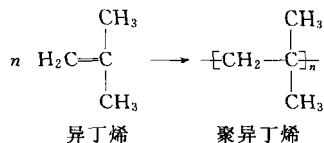
(1)  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ；(2)  $\text{CH}_2=\text{C(CH}_3\text{)}_2$ ；(3)  $\text{HO(CH}_2\text{)}_5\text{COOH}$ ；

(4)  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ；(5)  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC(CH}_2\text{)}_4\text{COOH}$ 。

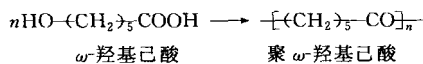
答：(1)



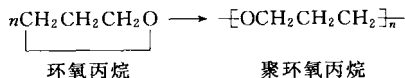
(2)



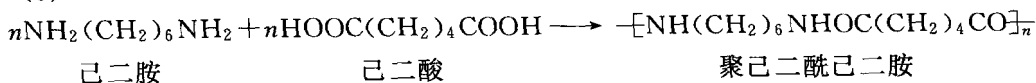
(3)



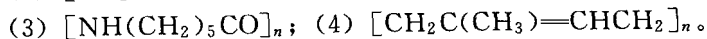
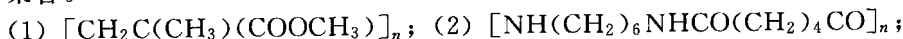
(4)



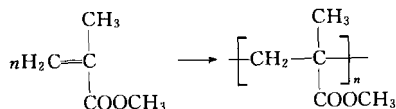
(5)



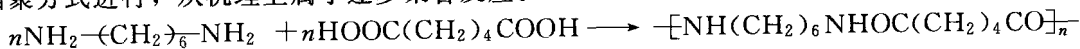
4. 写出聚合物名称、单体名称和聚合反应式。指明属于加聚还是缩聚，连锁聚合还是逐步聚合。



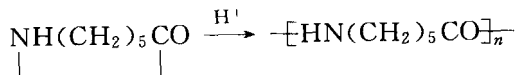
答：(1) 单体为甲基丙烯酸甲酯，聚合物为聚甲基丙烯酸甲酯，聚合反应按照加聚方式进行，从机理上属于连锁聚合反应。



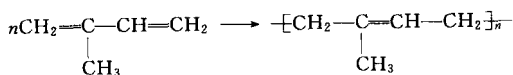
(2) 单体为己二胺和己二酸，聚合物是尼龙 66 或者称聚己二酰己二胺，聚合反应按照缩聚方式进行，从机理上属于逐步聚合反应。



(3) 单体为己内酰胺，聚合物是尼龙 6 或者称为聚己内酰胺。如果以水作为起始剂进行聚合，聚合反应按照缩聚方式进行，从机理上属于逐步聚合反应。如果以碱金属化合物作为催化剂进行聚合，聚合反应按照加聚方式进行，从机理上属于连锁聚合反应。

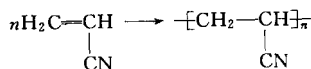


(4) 单体为异戊二烯，聚合物为聚异戊二烯，聚合反应按照加聚方式进行，从机理上属于连锁聚合反应。

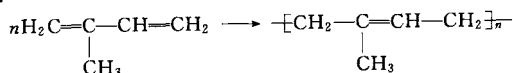


5. 写出下列聚合物的单体分子式和合成反应式：聚丙烯腈，天然橡胶，丁苯橡胶，聚甲醛，聚苯醚，聚四氟乙烯，聚二甲基硅氧烷，聚氨酯。

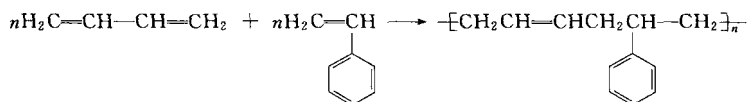
答：(1) 单体是丙烯腈



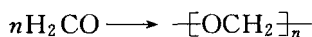
(2) 单体是异戊二烯



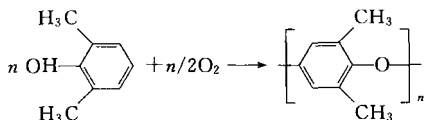
(3) 单体是 1,4-丁二烯和苯乙烯



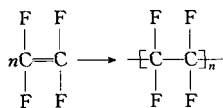
(4) 单体是甲醛



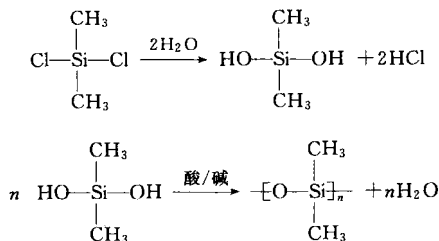
(5) 单体是 2,6-二甲基苯酚



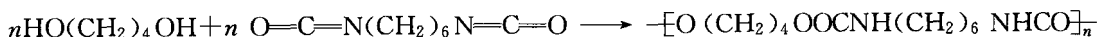
(6) 单体是四氟乙烯



(7) 单体是二氯二甲基硅烷



(8) 单体是二元醇和二异氰酸酯



6. 求下列混合物的数均聚合度、重均聚合度和分子量分布指数。

(1) 组分 1: 质量分数=0.5, 分子量= $1 \times 10^4$ ; (2) 组分 2: 质量分数=0.4, 分子量= $1 \times 10^5$ ; (3) 组分 3: 质量分数=0.1, 分子量= $1 \times 10^6$ 。

答: 因为缺乏结构单元分子量的数据, 只能计算出聚合物的分子量, 无法得到聚合度的数值。

数均分子量:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum W_i / M_i} = \frac{1}{\sum W_i / M_i} = \frac{1}{0.5/10^4 + 0.4/10^5 + 0.1/10^6} = 1.85 \times 10^4$$

重均分子量:

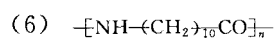
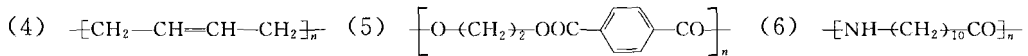
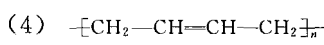
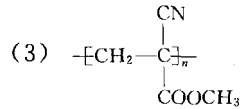
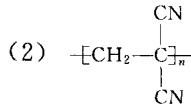
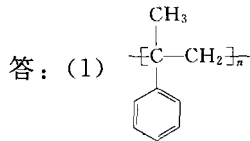
$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum \bar{W}_i M_i = 0.5 \times 10^4 + 0.4 \times 10^5 + 0.1 \times 10^6 = 1.45 \times 10^5$$

分子量分布指数:

$$HI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 7.84$$

7. 写出由下列单体得到的链状高分子的重复单元的化学结构式。

- (1)  $\alpha$ -甲基苯乙烯; (2) 偏二氰基乙烯; (3)  $\alpha$ -氰基丙烯酸甲酯; (4) 1,4-丁二烯;  
(5) 对苯二甲酸+乙二醇; (6)  $\alpha$ -氨基十一酸。



8. 举例说明和区别线形和体形结构, 热塑性和热固性聚合物, 无定形和结晶聚合物。

答: 线形结构是指聚合物大分子以单链状形式存在, 其分子链上没有支化结构, 如聚苯乙烯、聚氯乙烯等。

体形结构是指聚合物大分子之间通过化学键相互连接形成一个三维的网状结构, 如交联橡胶和固化了的酚醛树脂。

线形和支链大分子依靠分子间力聚集成聚合物, 聚合物受热时, 克服分子间力塑化或熔融; 冷却后又凝聚成固态聚合物。受热塑化和冷却固化可以反复可逆进行, 这种热行为称作热塑性。如聚烯烃都是热塑性聚合物。当带有潜在官能团的线形或支链大分子受热后, 在塑化的同时交联成体形聚合物, 冷却后固化。以后受热不能再塑化变形, 这一热行为特称作热固性。如不饱和聚酯、环氧树脂等。但已经交联的聚合物不能再称作热固性。

当分子链相互排列堆砌形成聚集态时, 分子链之间的排列杂乱无章完全无序, 这种聚合物称为无定形聚合物, 如聚氯乙烯、聚苯乙烯等。当分子链相互排列堆砌形成聚集态时, 分子链相互之间呈现三维有序的排列, 从而形成结晶, 这种聚合物称为结晶聚合物, 如聚乙烯、聚丙烯等。

9. 举例说明橡胶、纤维、塑料之间结构与性能的主要差别和联系。

答: 纤维、橡胶、塑料的实例及其结构与性能的主要特征见下表。

名称	聚合物	聚合度	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	分子特征	聚集态	力学性能
纤维	涤纶	90~120	69	258	极性	晶态	高强高模
	尼龙 66	50~80	50	265	强极性	晶态	高强高模
橡胶	顺丁橡胶	5000	-108	—	非极性	高弹态	低强度高弹
	硅橡胶	5000~10000	-123	-40	非极性	高弹态	低强度高弹
塑料	聚乙烯	1500~10000	-125	130	非极性	晶态	中强低模
	聚氯乙烯	600~1600	81	—	极性	玻璃态	中强中模

纤维的使用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, 使其结晶形成晶态, 从而保证有足够高的熔点, 便于烫熨。此外, 由于强极性或氢键可以造成较大的分子间力, 因此即使在较低的聚合度或分子量下也足以产生较大的强度和模量。

橡胶的使用性能要求是高弹性, 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, 有较高的熔点 (130 $^\circ\text{C}$ ); 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 $^\circ\text{C}$ ), 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。

10. 为何大分子微结构、平均分子量、热转变温度是表征聚合物的重要指标?

答: 大分子的微结构包括结构单元的化学组成、结构单元相互键接的序列和结构单元在空间排布的立体构型等。它们决定了聚合物分子链的柔顺性, 也决定了分子链的排列方式, 从而决定了聚合物的基本性能, 也对聚合物的许多重要性能起着关键作用。聚合物能否结晶、能否在室温范围呈现高弹性都是由其大分子微结构所决定的。

聚合物的分子量对其机械强度、耐热性和流动性具有重要影响。由于聚合物主要用作材料, 机械强度、耐热性和加工流动性对于材料应用来说至关重要, 其中强度是材料的最基本要求。因此在聚合物合成和成型中, 分子量总是作为表征聚合物的重要指标。

聚合物在低温时都呈坚硬的固态(玻璃态或晶态), 受热至某一温度时则会转变成柔软的橡胶态或可塑状态, 转变温度(玻璃化温度、熔点)是由大分子的结构所决定的, 它可以作为评价聚合物耐热性能的指标, 也影响聚合物的最终用途, 所以通常也将其作为表征聚合物的重要指标。

## 1.4 拓展练习

### 1. 名词解释

- (1) 单体、聚合物、大分子
- (2) 单体单元、重复单元、结构单元
- (3) 碳链聚合物、杂链聚合物、元素有机聚合物、无机高分子
- (4) 聚合度、分子量、分子量分布、多分散性指数、分子量分布宽度
- (5) 主链、侧链、侧基、端基
- (6) 线形聚合物、支化聚合物、交联聚合物
- (7) 数均分子量、重均分子量、黏均分子量
- (8) 加聚物、缩聚物、低聚物

### 2. 填空题

(1) 按分子主链的化学组成可以将高分子分为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。按材料性能及用途可将高分子分为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_三大类。

(2) 聚氯乙烯的结构单元为\_\_\_\_\_, 此结构单元又可以称为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

(3) 尼龙66的结构单元为\_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_, 重复单元为\_\_\_\_\_, 在计算其平均聚合度时, 应以\_\_\_\_\_作为结构单元的分子量。

### 3. 简答题

- (1) 与低分子化合物比较, 高分子化合物有何特征?
- (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) 何谓重复单元、结构单元、单体单元、单体和聚合度?
- (5) 何谓分子量的多分散性? 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。
- (6) 聚合物的平均分子量有几种表示方法? 写出其数学表达式。
- (7) 数均分子量  $\bar{M}_n$  和重均分子量  $\bar{M}_w$  的物理意义是什么? 试证明式  $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$ 。
- (8) 试写出下列单体得到链状高分子的重复单元的化学结构。
  - ①  $\alpha$ -甲基苯乙烯;
  - ②  $\alpha$ -氰基丙烯酸甲酯;
  - ③ 双酚 A + 环氧氯丙烷;
  - ④ 对苯二甲酸 + 丁二

醇；⑤己二胺十己二酸。

#### 4. 计算题

根据下表所列的数据，试计算聚氯乙烯（PVC）、尼龙 66、聚丁二烯及天然橡胶的聚合度。根据这几种聚合物的分子量和聚合度分析塑料、纤维和橡胶之间的差别。

塑 料	分子量/ $\times 10^4$	纤维	分子量/ $\times 10^4$	橡胶	分子量/ $\times 10^4$
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	维尼纶	6~7.5	顺丁橡胶	25~30

# 第 2 章 缩聚和逐步聚合

## 2.1 学习要求

(1) 了解线形缩聚的单体种类及类型，掌握官能团及官能度的概念，等物质的量的概念。

(2) 熟悉线形缩聚的机理和特点，熟悉在密闭体系与开放体系中聚合度与平衡常数和残留小分子的关系，熟悉线形缩聚中出现的副反应。

(3) 掌握官能团等活性概念，了解线形缩聚动力学，自催化聚酯化动力学及外加酸聚酯化动力学，平衡缩聚动力学。

(4) 掌握线形缩聚产物聚合度的影响因素及控制方法，了解反应程度和平衡常数对聚合度的影响；了解等物质的量对聚合度的影响；掌握摩尔系数的计算，聚合度与反应程度、摩尔系数的关系，了解线形缩聚物的分子量分布。

(5) 掌握体形缩聚的形成条件，凝胶化现象与凝胶点，Carothers 方程的理论基础及方程式，等物质的量及非等物质的量条件下的体系平均官能度的计算，了解 Flory 统计法估算体系凝胶点的方法。

(6) 掌握缩聚反应的实施方法，了解聚酯、聚酰胺的制备原理及过程，了解酚醛树脂、脲醛树脂及三聚氰胺甲醛树脂制备原理及过程。

## 2.2 内容提要

### 2.2.1 线形缩聚反应

(1) 缩聚反应的单体 缩聚反应是缩合聚合反应的简称，指带有官能团的单体经多次的重复缩合反应形成大分子，并且伴有小分子放出。用于合成线形缩聚物的单体必须带有两个官能团，按照它们之间相互作用的情况，可把缩聚单体分为下列几种类型。

① 带有同一类型的官能团 ( $a-R-a$ ) 并可互相反应的单体。单体聚合时反应在同类分子之间进行，这类单体进行缩聚反应时，不存在原料对比对产物分子量的影响问题。

② 带有相同的官能团 ( $a-R-a$ )，其本身不能进行缩聚反应，只有同另一类型 ( $b-R-b$ ) 的单体进行反应的单体。单体进行聚合反应时，如要制得大分子量的产品，在反应体系中必须严格控制两种单体等物质的量，其中任一种原料过量都会明显地降低缩聚产物的分子量。

③ 带有不同类型的官能团 ( $a-R-b$ )，但是通过内部官能团之间的反应可以生成聚合物。这类单体在缩聚中不存在原料配比问题。

④ 带有不同的官能团 ( $a-R-b$ )，但官能团之间不能相互进行反应，只能同其他类型的单体进行共缩聚来生成聚合物。

(2) 缩聚反应类型

① 按反应热力学的特征分类

a. 平衡缩聚。通常系指反应平衡常数小于  $10^3$  的缩聚反应。如对苯二甲酸乙二酯（涤纶）的生成反应等。

b. 不平衡缩聚。通常系指平衡常数大于  $10^3$  的缩聚反应。如二元酰氯同二元胺生成聚



酰胺的反应。

### ② 按生成聚合物的结构分类

a. 线形缩聚。参加反应的单体都含有两个官能团，反应中形成的大分子向两个方向发展，得到线形聚合物，如二元酸和二元醇生成聚酯的反应或二元酸和二元胺生成聚酰胺的反应等。

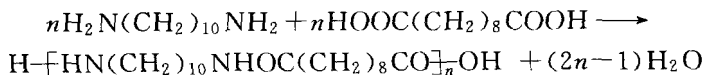
b. 体形缩聚。参加反应的单体中至少有一种单体带有两个以上的官能团。大分子的生成反应可以向三个或三个以上方向增长，得到体形结构的聚合物，如丙三醇和邻苯二甲酸酐的反应等。

### ③ 按参加反应的单体种类分类

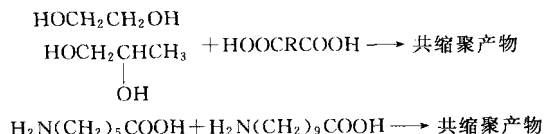
a. 均缩聚。只有一种单体进行的缩聚反应，如：



b. 混缩聚。两种分别带有相同官能团的单体进行的缩聚反应，其中任何一种单体都不能进行均缩聚。如：



c. 共缩聚。在均缩聚中加入第二种单体，或者在混缩聚反应中加入第三甚至是第四种单体进行的缩聚反应。如：



### (3) 官能度、等物质的量及官能团等活性概念

① 官能团 单体分子中含有能参加反应并能表征出反应类型的原子或原子团。

② 官能度 是指在聚合反应体系中每个单体分子实际起反应的官能团的数目。

③ 等物质的量 是指参与反应的两种官能团的数量相等。

④ 官能团等活性概念 缩聚反应物的两个官能团的反应活性是相等的，它与分子链的大小无关。即在一定温度下，每一步缩聚反应的平衡常数及速率常保持不变，也就是不同链长的官能团，具有相同的反应能力及参与反应的机会，官能团的活性基本相同。这就是官能团等反应活性概念。

(4) 反应程度与转化率 对于一般的化学反应，常用反应物的转化率来表示反应的深度。聚合反应的转化率可用已转化为聚合物的单体量占起始单体量的百分率来表示：

$$C = \frac{[\text{M}]_0 - [\text{M}]}{[\text{M}]_0} \times 100\%$$

缩聚反应在反应初期，单体很快消耗，单体转化率往往接近 100%，但体系内大多为低聚物，并无高聚物生成。所以，缩聚反应中单体转化率的意义不大。因此，常用官能团的反应程度这一参数来表示聚合反应的深度。

$$P = \frac{N}{N_0}$$

式中， $N_0$  为起始官能团数； $N$  为某一时间官能团数。

## 2.2.2 缩聚反应的逐步和平衡

缩聚的单体必须带有两个或两个以上官能团，缩聚大分子的生长是由于官能团相互反应的结果。缩聚反应的特征是逐步与平衡。