

# 高分子物理

# 高分子材料

## 习题及解答

◆ 焦书科 张晨 励杭泉 编著

-44

中国石化出版社

# 高分子物理、高分子材料 习题及解答

焦书科 张 晨 励杭泉 编著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书内容分两篇,第Ⅰ篇为高分子物理习题及解答,其章节划分是按照国内现行的教学模式制订。导论为“高分子物理总论”不入章节。此后按“链结构”、“分子量与分子量分布”、“溶液”、“橡胶弹性”、“凝聚态结构”、“玻璃化转变”、“粘弹性”、“力学性能”分为八章,分别编撰了相应数量的习题,并分别作出选解或提示。第Ⅱ篇是高分子材料习题及解答,共分三章。依次为“高分子材料导论”、“功能高分子材料”和“高分子纳米复合材料”。也按章编撰了相应数量的问题,题目的答案兼具问答和讲解性质,旨在涵盖高分子材料类课程的主要内容,起到提纲挈领的辅导作用。

本书可作高分子物理和高分子材料课程的辅助教材,供理工科高分子科学与工程学科或材料类专业师生选用,也可作考研学生的参考资料,还可供研究人员和技术人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

高分子物理、高分子材料习题及解答/焦书科,励杭泉,  
张晨编著.

—北京:中国石化出版社,2004

ISBN 7-80164-677-0

I. 高… II. ①焦…②励…③张… III. ①高聚物物理学—  
解题②高分子材料—解题 IV. ①0631-44 ②TB324-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 114659 号

### 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.cn](mailto:press@sinopec.com.cn)

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

850×1168 毫米 32 开本 6.25 印张 166 千字  
2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月第 1 次印刷

定价:12.00 元

## 编者的话

高分子材料以其品种多、质量轻、加工方便、生物兼容性好、可设计性强等优点，在航空航天、生物医药、信息、能源、微电子等高科技领域得到了广泛应用。《高分子物理》是高分子科学与工程学科的重要基础课，与高分子化学一起被列为继无机化学、有机化学、物理化学、分析化学之后的第五类化学课程。举凡高分子材料及其产品的设计、高分子材料的改性与加工、高分子材料的测试与表征、高分子材料结构与性能的研究、高分子溶液的研究等无不以高分子物理为其理论基础。《高分子物理》课程在国内广泛开设，不仅是高分子类专业的核心课程，也被列为化学、化工、医药、环境以及其他材料类专业的必修或选修课。高分子界的专家、学者多年来致力于《高分子物理》教材的编写，目前已出版了十余种教材。虽然多数教材中都附有习题，但鲜有专门的高分子物理习题集流行于世。编者从事高分子学科教育多年，常以未能见到一本系统、完整的高分子物理习题集为一憾事。鉴此，从教学工作中所使用的习题、考题中精选了一部分题目，编写了题解或提示汇集成册。由于当前高分子物理的基础理论与高分子材料研究开发的结合日益紧密，《高分子物理》的教育者和学习者往往论“物理”而及“材料”，高分子物理和研究与学习者往往同时也是高分子材料的研究与学习者。为顺应这种结合倾向，编者也选择了一部分《高分子材料》课程中的习题，并予以解答。在目前国内高校中，《高分子

材料》课程的教学体系远不如《高分子物理》完善，不仅教材寥寥无几，更没有一本汇集《高分子材料》习题与思考题的教学用书，希望此书能够补缺漏于万一。

本书“高分子物理”部分章节的划分依照国内外教学模块制订。导论部分为《高分子物理》总论，不入章节。此后按“链结构”、“分子量与分子量分布”、“溶液”、“橡胶弹性”、“凝聚态结构”、“玻璃化转变”、“粘弹性”、“力学性能”分为八章。“高分子材料”部分分为高分子材料导论、功能高分子和高分子纳米复合材料三章，编排体例与高分子物理部分不尽相同。即以思考题构成《高分子材料》课程的主线，题目的答案兼有答问和讲解的成分，对整个《高分子材料》课程起到一个提纲挈领的辅导作用。书中习题与思考题大部分出自编撰，但不免有部分题目从国内外流行教材和专著中借用。借用来源难以一一考订，谨向原编者致以衷心感谢并请海涵。

本书的高分子物理部分由北京化工大学励杭泉、张晨编撰，高分子材料部分由焦书科编写，在高分子物理部分的编写过程中，北京化工大学刘雪霏、李星两位同学为解题、绘图和校正做了大量工作，在此一并致谢。

本书已在北京化工大学 2004 年校级教材立项并得到中国石化出版社的支持，特致谢意。

限于编者学术水平，本书在内容选取、拟题方式和文字表达上可能存在错误或欠缺，敬希读者指正。

编著者  
于北京化工大学  
2004 年 10 月

# 目 录

## 第 I 篇 高分子物理习题及解答

导论.....	( 1 )
第一章 高分子链结构.....	( 10 )
第二章 聚合物分子量与分子量分布.....	( 24 )
第三章 聚合物溶液.....	( 38 )
第四章 橡胶弹性.....	( 54 )
第五章 聚合物凝聚态结构.....	( 61 )
第六章 聚合物的玻璃态和玻璃化转变.....	( 74 )
第七章 聚合物的粘弹性.....	( 88 )
第八章 聚合物的力学性能.....	( 109 )

## 第 II 篇 高分子材料习题及解答

第一章 高分子材料导论.....	( 115 )
第二章 功能高分子材料.....	( 135 )
第三章 高分子纳米复合材料.....	( 185 )
参考文献.....	( 193 )

# 第 I 篇

## 高分子物理习题及解答

### 导 论

#### 一、习题

1. 简要解释下列名词和概念，并各举一例：

单体，低聚物，聚合物；

链节，链段，大分子链；

平均聚合度，平均分子量，分子量分布；

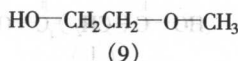
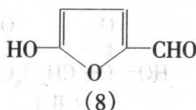
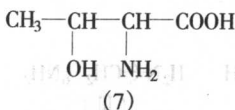
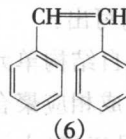
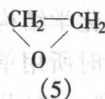
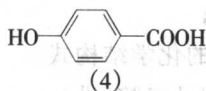
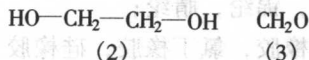
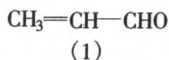
均聚物，缩聚物，共聚物，聚合物共混物；

塑料，纤维，橡胶，胶粘剂，涂料；

热塑性聚合物，热固性聚合物。

2. 与低分子化合物相比，聚合物在结构上和性能上各有哪些主要特征？

3. 指出下列化合物哪些可生成加聚物，哪些可生成缩聚物，哪些都不能？



4. 试写出由以下单体合成链状高分子时，重复结构单元的  
化学结构：

$\alpha$ -甲基苯乙烯，丙烯酸，三氧六环，*N*-乙烯基吡唑。

5. 设计实验判断如下反应或现象：

(1) 分辨一种聚合反应是属于逐步聚合还是链式聚合。

(2) 判断透明溶液里是否含有聚合物。

(3) 判断一块高分子材料能否二次加工成型。

6. 根据生活经验，列举一些适合用作塑料、橡胶或纤维的  
聚合物名称。

7. 依据下表列举的大品种聚合物分子量范围：

聚合物	$M_n \times 10^{-4}$	聚合物	$M_n \times 10^{-4}$
LDPE	6 ~ 30	PA66	1.2 ~ 1.8
PVC	5 ~ 15	PAN	2.0 ~ 2.5
PS	10 ~ 30	NR	20 ~ 40
PET	1.8 ~ 2.3	SBR	15 ~ 20

试计算，说明：

(1) 由表中数据计算出相应聚合物的聚合度范围；

(2) 结合它们的通常用途，定性说明塑料、橡胶、纤维的  
分子量和分子量分布各有何特征？

8. 由下列一些聚合物(我国的商品名称)：

环氧树脂，脲醛树脂，聚碳酸酯；

涤纶，锦纶，腈纶；

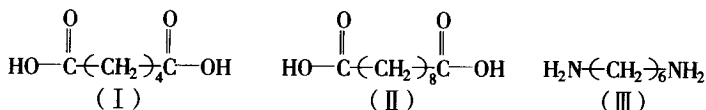
丁苯橡胶，氯丁橡胶，硅橡胶

试分别写出：

(1) 各自结构单元的化学结构式；

(2) 合成相应聚合物时所用单体的化学结构式。

9. 由己二酸(I)，癸二酸(II)和己二胺(III)





进行熔融缩聚反应，若三种原料的起始摩尔比相等，试问反应完成后产物中有哪几种缩聚物？

10. 写出下列聚合物的重复单元结构：

- (1) 聚苯乙烯； (2) 聚甲基丙烯酸甲酯； (3) 聚丙烯；  
(4) 聚对苯二甲酸乙二醇酯； (5) 聚丙烯酰胺

## 二、习题解答

1.

(1) 单体：有聚合能力并可形成聚合物的低分子化合物，是合成聚合物的原料。

低聚物：由多个结构单元通过化学键连接而成的分子链，其分子量低于 5000 ~ 10000 的低分子量聚合物，有时也称为齐聚物 (Oligmer)。

聚合物：单体经聚合 (或缩聚) 而成的高分子量 (通常大于 10000) 的化合物，又称高聚物。

(2) 链节：组成高分子链的结构重复单元。

链段：聚合物分子链的一部分 (或一段)，是高分子链运动的基本结构单元。

大分子链：由多个结构单元通过化学键连接而成的高分子量聚合物的分子链。

(3) 平均聚合度，平均分子量，分子量分布：

平均聚合度是指聚合物所含结构单元 (或链节) 的平均数目。由于聚合物是分子量不等的同系物的混合物，因此聚合物的聚合度或分子量是一平均值。根据统计方法的不同，有多种不同的聚合度和分子量，例如有数均分子量  $\bar{M}_n$ ，重均分子量  $\bar{M}_w$ ，Z 均分子量  $\bar{M}_z$  和粘均分子量  $\bar{M}_v$  等。但是单独一种平均分子量往往不足以表征聚合物的性能，且不同分子量的聚合物对聚合物性能作出不同的贡献，聚合物体系中任一聚合度或任一分子量的聚合物所占的数量分数或质量分数称作分子量分布。分子量分布的宽窄常用分子量分布指数  $M(w)DI$  即  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  的比值来表示。

(4) 均聚物，缩聚物，共聚物，聚合物共混物：

均聚物：由一种单体聚合而成的聚合物称为均聚物，如聚苯乙烯等；

缩聚物：利用官能团间的反应进行的缩合反应的产物称为缩聚物，如尼龙等；

共聚物：由两种以上单体共同聚合而成的聚合物称为共聚物，如丁苯橡胶等；

聚合物共混物：由两种或两种以上化学组成不同的聚合物混合所得的聚合物混合物，称作聚合物共混物，如用于制造塑料门窗的聚氯乙烯与 ABS 的混合物。

(5) 聚合物主要用作材料，根据所制成的材料的性能和用途，常将聚合物分成塑料、橡胶、纤维、胶粘剂与涂料。

塑料指在高温下可热塑成型、在常温下为坚硬固体的聚合物材料，如聚氯乙烯；

橡胶指在常温下呈现弹性的聚合物材料，最主要的用途是制造轮胎；

纤维是长径比很大的细长聚合物材料，是制造织物的主要原料，如尼龙纤维；

胶粘剂是用于材料之间固定、连接的物质，如环氧树脂；

涂料是施用于材料表面起保护或装饰作用的聚合物材料，如以丙烯酸酯为主要单体的内墙涂料与外墙涂料等。

(6) 热塑性聚合物，热固性聚合物：加热条件下能够从固体状态转化为液体(熔体)状态并具流动性的聚合物称为热塑性聚合物。热塑性聚合物可以重复加工成型，如聚乙烯、聚丙烯等；加热条件下发生了交联固化反应，形成了网状或体型结构，当再加热时却不能再转变为液体状态的聚合物称为热固性聚合物。热固性聚合物一经固化就不能进行二次加工成型，如酚醛塑料、聚氨酯、硫化橡胶等。

## 2.

结构区别：

(1) 聚合物分子量很大，一般为小分子的上千倍乃至上  
万倍；

(2) 聚合物一般是化学组成相同而结构和分子量各不相同的  
同系混合物，而小分子化合物是组成相同分子量也相等的化  
合物；

(3) 聚合物分子形状为长链，小分子不存在这种长链结构。

性能区别：由于在结构特征上的显著不同，聚合物可呈现出  
小分子材料所不具备的独特性能。

最显著的是：

(1) 很高的弹性，其形变量可达 1000%，且形变 - 恢复往往  
是可逆的；

(2) 对力学作用的阻尼性能；

(3) 发生较大形变时对原形状的记忆功能；

(4) 熔体和溶液粘度极大，且可随剪切速率增大而下降。

### 3.

不饱和单体经相互加成而聚合起来的反应称为加聚反应，加聚  
物的元素组成与其单体相同，仅仅是化学键型和电子结构有所改变。

缩聚反应是利用官能团间的缩合反应聚合起来的，由于分子  
间发生了缩合，因而缩聚物的化学组成不同于单体。

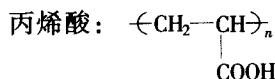
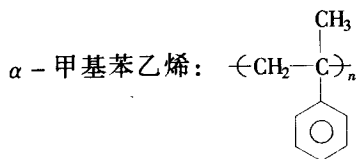
按照上述定义可知：

(1)、(3)、(5)均可形成加聚物；

(2)、(4)、(7)、(8)均可形成缩聚物；

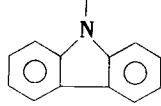
而(6)和(9)一般情况下既不能形成加聚物，又不能形成缩聚物。

### 4.



三氧六环:  $\langle \text{CH}_2\text{-O} \rangle_n$

N-乙烯基咔唑:  $\langle \text{CH}_2\text{-CH} \rangle_n$



5.

(1) 反应中有小分子化合物产生的是缩聚反应, 否则为加成聚合;

(2) 搅拌溶液, 出现包轴效应的为聚合物溶液;

(3) 升温后出现熔融态的可二次成型。

6.

生活中常见的用作塑料的聚合物有: 聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等;

生活中常见的用作橡胶的聚合物有: 丁基橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶、顺丁橡胶等;

生活中常见的用作纤维的聚合物有: 腈纶(聚丙烯腈)、尼龙(聚酰胺)、涤纶(聚酯)、氨纶(聚氨酯)等。

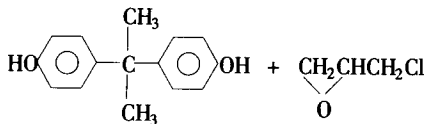
7.

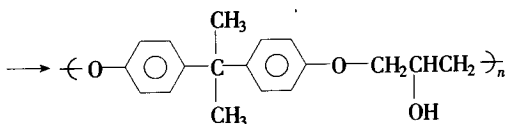
(1) 聚合度 = 平均分子量/结构单元的分子量, 依此可计算出上述线形聚合物的平均聚合度范围。

(2) LDPE、PVC、PS、PET、PA66 为塑料, PET、PA66 与 PAN 为纤维, NR 与 SBR 为橡胶, 其分子量从大到小依次为: 橡胶 > 塑料 ≥ 纤维; 分子量分布从宽至窄依次为: 塑料 > 橡胶 > 纤维。

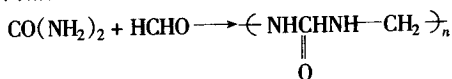
8.

(1) 环氧树脂:

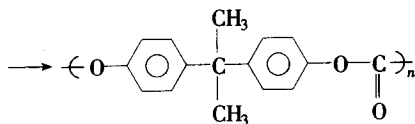
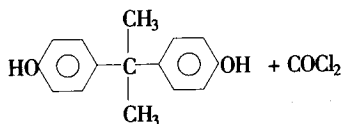




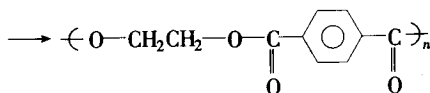
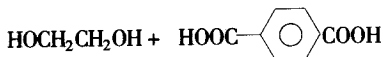
(2) 脲醛树脂:



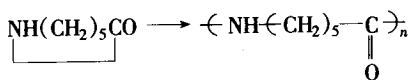
(3) 聚碳酸酯:



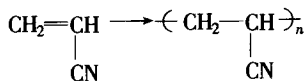
(4) 涤纶:



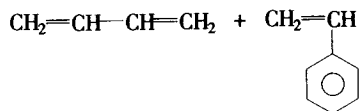
(5) 锦纶:

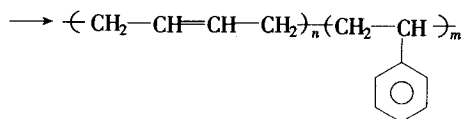


(6) 腈纶:

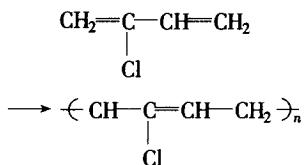


(7) 丁苯橡胶:

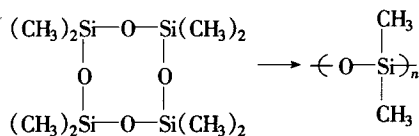




(8) 氯丁橡胶:

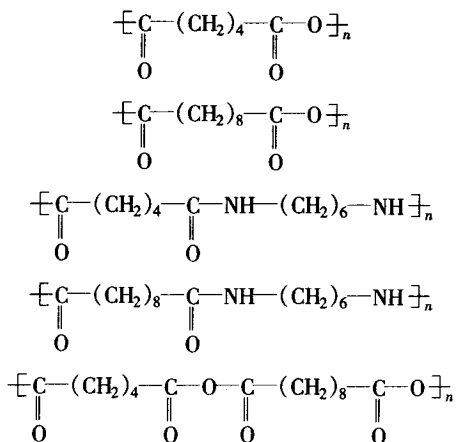


(9) 硅橡胶:

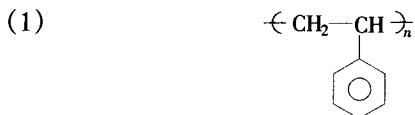


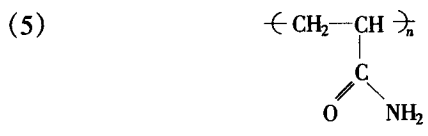
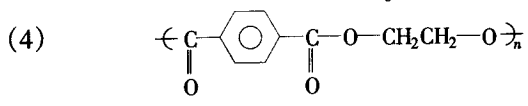
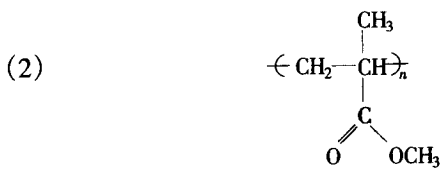
9.

五种缩聚物:



10.





# 第一章 高分子链结构

## 一、本章重点复习内容

构型(Configuration): 是指分子中由化学键所固定的原子在空间的排列, 这种排列是稳定的。要改变构型, 必须经过化学键的断裂和重组, 构型不同的异构体有: 旋光异构体(R 和 S)、几何异构体(顺式和反式)、结构异构体。

构造: 是指聚合物分子的形状。

共聚物的序列结构: 共聚物是由两种或两种以上单体共聚得到的产物, 以两种单元的共聚物为例, 其序列结构可有: 无规共聚物、交替共聚物、接枝共聚物和嵌段共聚物四种。

构象(Conformation): 指由于分子内单键的内旋转而产生的结构异构体, 或者由于分子中单键(如—C—C—)内旋转而导致的原子或原子团在空间不同的排布顺序所产生的结构异构体。由于—C—C—内旋转活化能低, 故各种构象的转化比较容易。

柔顺性: 是高分子链能够改变其构象的性质。通常, 内旋转的单键数目越多, 内旋转阻力越小, 构象数越多, 链段越短, 柔顺性越好。

重点公式:

自由连接链的均方末端距:  $\overline{h_{f,j}^2} = nl^2$ ,  $n$  为键数,  $l$  为键长;

自由旋转链的均方末端距:  $\overline{h_{f,r}^2} = nl^2 \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta}$ ,  $n$  为键数,  $l$  为键长,  $\theta$  为键角;

等效自由连接链的均方末端距:  $\overline{h_0^2} = zb^2$ ,  $z$  为链段数,  $b$  为链段长;



刚性因子:  $\sigma = \left[ \frac{\overline{h_0^2}}{h_{f,r}^2} \right]^{1/2}$ ,  $\sigma$  越大, 刚性越强;

特征比:  $C_n = \frac{\overline{h_0^2}}{nl^2}$ ,  $C_n$  越大, 刚性越强;

## 二、习题

1. 写出下列聚合物的可能结构和名称(加聚物只考虑重复单元以头-尾连接):

- (1) 异戊二烯加聚形成聚异戊二烯;
- (2) 顺丁烯二酸酐和甘油缩聚形成线形不饱和聚酯。

2. 聚氯乙烯在二氧六环中用锌粉回流处理, 发现有 86% 左右的氯被脱除, 产物中有环丙烷结构, 而无 C=C 结构。就该事实, 说明聚氯乙烯链中重复单元的连接方式。

3. 通过活性阴离子聚合可由苯乙烯和丁二烯制得三嵌段共聚物 SBS, 它是两个“硬段”PS ( $M_S = 1.5 \times 10^4$ ) 和一个“软段”PBD ( $M_{BD} = 5.5 \times 10^4$ ) 构成的热塑性弹性体, 求:

- (1) 共聚物中两种结构单元的组成比;
- (2) 欲制造 10kg SBS, 则需要苯乙烯和丁二烯单体各多少?

4. 现有全同立构和无规立构两种聚丙烯, 为测定其头尾序列结构, 先分别将此两种聚丙烯氯化, 并控制平均每一结构单元中引入一个 Cl 原子, 再脱除 HCl, 并热解成环, 可得到各种取代苯。分析得知, 全同立构 PP 的热解碎片中, 1,2,4-三甲苯/1,3,5-三甲苯的摩尔比为 2.5/97.5; 而无规立构 PP 的热解碎片中, 这一比例为 9.5/90.5。由以上数据判断这两种聚丙烯大分子链的头尾序列结构所占的比例。

5. 试述下列烯类聚合物的构型特征及名称:

- (1) —R—R—R—R—R—R—;
- (2) —S—S—S—S—S—S—;
- (3) —R—S—R—S—R—S—;
- (4) —S—R—R—S—S—R—。