



圣才考研网

www.100xuexi.com

大礼包

扫码领取



国内外经典教材辅导系列·理工类

潘祖仁《高分子化学》

(第5版)

笔记和课后习题 (含考研真题) 详解

修订版

主编：圣才考研网
www.100xuexi.com

赠

超值大礼包

- ◆ 本书电子书 (手机版、电脑版)
- ◆ 全国名校高分子化学考研真题电子书

说明：手机扫码 (本书右上角) 免费领取本书大礼包。



中国石化出版社

HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM

国内外经典教材辅导系列·理工类

潘祖仁《高分子化学》

(第5版)

笔记和课后习题(含考研真题)详解

(修订版)

主编：圣才考研网

www.100xuexi.com

 中国石化出版社

内 容 提 要

本书是《高分子化学》(第5版)(潘祖仁主编,化学工业出版社)的学习辅导书。本书遵循第5版的章目编排,共分为9章,每章由三部分组成:第一部分为复习笔记,总结本章的重难点内容;第二部分为课(章)后习题详解,对第5版的习题进行了详细的分析和解答;第三部分为名校考研真题详解,精选名校考研真题,并提供了详细的解答。

购书享受大礼包增值服务【本书电子书(手机版、电脑版)、全国名校高分子化学考研真题电子书】。手机扫码(本书右上角)免费领取本书大礼包。

图书在版编目(CIP)数据

潘祖仁《高分子化学》(第5版)笔记和课后习题(含考研真题)详解/圣才考研网主编. —2版(修订版). —北京:中国石化出版社,2017.9

国内外经典教材辅导系列

ISBN 978-7-5114-4680-0

I. ①潘… II. ①圣… III. ①高分子化学-研究生-入学考试-自学参考资料 IV. ①O63

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第233903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:北京市朝阳区吉市口路9号

邮编:100020 电话:(010)59964500

发行部电话:(010)59964526

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

E-mail:press@sinopec.com

武汉市新华印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092毫米16开本11.5印张286千字

2017年12月第2版 2017年12月第1次印刷

定价:48.00元

国内外经典教材辅导系列·理工类

编 委 会

主编：圣才考研网(www.100xuexi.com)

编委：胡 辉 娄旭海 邸亚辉 赵芳微 张月华
黄 顺 汪怡洛 涂幸运 李 雪 段承先
倪彦辉 万军辉 肖 娟 匡晓霞 余小刚

序 言

我国各大院校一般都把国内外通用的权威教科书作为本科生和研究生学习专业课程的参考教材,这些教材甚至被很多考试(特别是硕士和博士招生考试)和培训项目作为指定参考书。为了帮助读者更好地学习专业课,我们有针对性地编著了一套与国内外教材配套的复习资料,并提供配套的名师讲堂、3D电子书和3D题库。

潘祖仁主编的《高分子化学》(第5版)(化学工业出版社)是我国高校采用较多的高分子化学权威教材之一。作为该教材的配套辅导书,本书具有以下几个方面的特点:

1. 整理名校笔记,浓缩内容精华。本书每章的复习笔记均对本章的重难点进行了整理,并参考了国内名校名师讲授该教材的课堂笔记。因此,本书的内容几乎浓缩了该教材的所有知识精华。

2. 解析课后习题,提供详尽答案。本书参考大量高分子化学相关资料,对潘祖仁《高分子化学》(第5版)的课(章)后习题进行了详细的分析和解答。

3. 精选考研真题,巩固重难点知识。为了强化对重要知识点的理解,本书精选了名校考研真题,并提供详细的解答。所选考研真题基本涵盖了各个章节的考点和难点。

购买本书享受大礼包增值服务:手机扫码(本书右上角)。具体包括:①本书电子书(手机版、电脑版);②全国名校高分子化学考研真题电子书。

圣才考研网(www.100xuexi.com)是圣才学习网旗下的考研考博专业网站,提供全国各高校理工类专业考研考博辅导班【一对一辅导(面授/网授)、网授精讲班等】、3D电子书、3D题库(免费下载,送手机版)、全套资料(历年真题及答案、笔记讲义等)、理工类国内外经典教材名师讲堂、考研教辅图书等。

考研辅导: kaoyan.100xuexi.com(圣才考研网)

官方总站: www.100xuexi.com(圣才学习网)

圣才学习网编辑部

目 录

第1章 绪 论	(1)
1.1 复习笔记	(1)
1.2 课后习题详解	(4)
1.3 名校考研真题详解	(10)
第2章 缩聚和逐步聚合	(13)
2.1 复习笔记	(13)
2.2 课后习题详解	(19)
2.3 名校考研真题详解	(40)
第3章 自由基聚合	(46)
3.1 复习笔记	(46)
3.2 课后习题详解	(54)
3.3 名校考研真题详解	(82)
第4章 自由基共聚合	(91)
4.1 复习笔记	(91)
4.2 课后习题详解	(94)
4.3 名校考研真题详解	(105)
第5章 聚合方法	(110)
5.1 复习笔记	(110)
5.2 课后习题详解	(113)
5.3 名校考研真题详解	(122)
第6章 离子聚合	(124)
6.1 复习笔记	(124)
6.2 课后习题详解	(128)
6.3 名校考研真题详解	(139)
第7章 配位聚合	(144)
7.1 复习笔记	(144)
7.2 课后习题详解	(146)
7.3 名校考研真题详解	(153)
第8章 开环聚合	(155)
8.1 复习笔记	(155)
8.2 课后习题详解	(156)
8.3 名校考研真题详解	(160)
第9章 聚合物的化学反应	(162)
9.1 复习笔记	(162)
9.2 课后习题详解	(166)
9.3 名校考研真题详解	(174)

第1章 绪论

1.1 复习笔记

一、高分子的基本概念

1. 高分子

高分子是指由千百个原子彼此以共价键结合形成的相对分子质量很大、具有重复结构单元的化合物。
许多结构单元主要通过共价键重复连接而成且相对分子质量高

2. 单体

单体是指能够聚合形成高分子化合物的低分子化合物，即聚合物的合成原料。*10⁴~10⁷*

3. 结构单元、单体单元、重复单元

- 10³~10⁵*
- (1) 结构单元是指构成高分子链并决定高分子性质的最小结构单位；
 - (2) 单体单元是指聚合物中与单体化学组成相同而键合电子状态不同的结构单位；
 - (3) 重复单元是指聚合物中组成和结构相同的最小单位。

4. 聚合度

(1) 表示法

- ① 以大分子链中的结构单元数目表示，记作 $\bar{X}_n$ ；
- ② 以大分子链中的重复单元数目表示，记作 $\overline{DP}$ 。

(2) 关系式

- ① 由一种结构单元组成的高分子

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

式中 M 是高分子的分子量； 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

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

式中 M_0 是两种结构单元的平均分子量。

5. 三大合成材料

- (1) 合成树脂和塑料；
- (2) 合成纤维；
- (3) 合成橡胶。

二、聚合物的分类和命名

1. 分类

(1) 按单体来源

天然高分子、合成高分子、改性高分子。

(2) 按材料性能和用途

合成树脂和塑料、合成橡胶、合成纤维、涂料、胶粘剂、功能高分子。

(3) 按高分子主链结构

- ① 碳链聚合物

大分子主链完全由碳原子组成。

②杂链聚合物

大分子主链中除碳原子外，还有氧、氮、硫等杂原子。

③元素有机聚合物

大分子主链中没有碳原子，主要有硅、硼、铝和氧、氮、硫、磷等原子，但侧基多半是有机基团。

④无机高分子

主链和侧基均无碳原子。

(4)按热行为

①热塑性聚合物

可溶于适当的溶剂，加热时熔融塑化，冷却时固化成型，能够重复加工成型，如涤纶、尼龙等。

②热固性聚合物

在加热条件下发生交联反应，形成网状或体形结构，再加热时不能熔融塑化，也不溶于溶剂，如酚醛树脂、硫化橡胶等。

2. 命名

命名方法包括单体来源命名法和系统命名法。

三、聚合反应

由低分子单体合成聚合物的反应总称为聚合反应。

1. 按单体-聚合物结构变化分类

(1)缩聚

缩聚反应是指官能团单体多次缩合形成聚合物的反应，产物除缩聚物外，还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物。

(2)加聚

加聚反应是指烯类单体 π 键断裂进而加成聚合的反应。加聚物结构单元的元素组成与单体相同，仅电子结构有所变化。

(3)开环聚合

开环聚合是指环状单体 σ 键断裂进而聚合形成线形聚合物的反应。

2. 按聚合机理和动力学分类

(1)逐步聚合

①定义

逐步聚合是指单体所带的两种不同官能团间发生化学反应并生成高聚物的聚合反应。

②特征

- 低分子转变成高分子是逐步缓慢进行的，各步反应速率和活化能大致相同；
- 反应早期，单体很快聚合成二、三、四聚体等中间产物，后续反应在这些低聚体间进行；
- 大部分缩聚反应都属于逐步聚合；
- 单体通常是含有官能团的化合物；
- 分子量随时间逐步增大，短期内单体转化率很高，但基团的反应程度很低；
- 聚合体系由单体和分子量递增的系列中间产物组成。

(2) 连锁聚合

① 定义

连锁聚合是指由活性中心引发单体迅速连锁增长的聚合反应。

② 类型

连锁聚合从活性种开始, 活性种可以是自由基、阴离子或阳离子, 根据活性种的不同, 连锁聚合可以分为自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合。

③ 特征

a. 聚合过程由链引发、链增长、链终止等基元反应组成, 各基元反应的速率和活化能差别很大;

b. 链引发是活性种的形成, 活性种与单体加成, 使链迅速增长, 活性种的破坏就是链终止;

c. 除微量引发剂外, 体系始终由单体和高分子聚合物组成, 没有分子量递增的中间产物;

d. 分子量随时间无变化或变化甚微, 但转化率随时间而增大, 单体则相应减少。活性阴离子聚合中分子量随转化率的增大而线性增加。

四、分子量及其分布

1. 平均分子量

(1) 数均分子量 $\bar{M}_n$

① 定义式

$$\bar{M}_n = \frac{m}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / M_i)} = \sum x_i M_i$$

② 测定方法

渗透压、蒸气压等依数性方法。

(2) 重均分子量 $\bar{M}_w$

① 定义式

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \sum \omega_i M_i$$

以上两式中, n_i 、 m_i 、 M_i 分别代表 i -聚合体的分子数、质量和分子量。

② 测定方法

光散射法、凝胶渗透色谱法。

(3) 粘均分子量 $\bar{M}_v$

① 定义式

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum m_i M_i^\alpha}{\sum m_i} \right)^{1/\alpha} = \left(\frac{\sum n_i M_i^{\alpha+1}}{\sum n_i M_i} \right)^{1/\alpha}$$

式中 α 是高分子稀溶液特性粘数 - 分子量关系式 $[\eta] = KM^\alpha$ 中的指数, 一般为 0.5 ~ 0.9。

② 测定方法

其测定方法为粘度法。

(4) 三种分子量的比较

以上三种分子量的大小依次为： $\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$ 。

2. 分子量分布

分子量分布有两种表示方法：

(1) 分子量分布指数

$$d = \overline{M}_w / \overline{M}_n$$

(2) 分子量分布曲线

1.2 课后习题详解

(一) 思考题

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

答：(1) 单体、单体单元、结构单元、重复单元、链节的含义

① 单体是指合成聚合物的低分子化合物，如加成聚合中的乙烯、丙烯、氯乙烯、苯乙烯，缩合聚合中的己二酸和己二胺、乙二醇和对苯二甲酸等。

② 单体单元是指与单体中原子种类及个数相同，仅电子结构有所改变的单元。

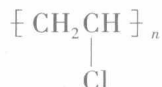
③ 结构单元是构成高分子链并决定高分子性质的最小结构单位。

④ 重复单元是聚合物链上化学组成和结构相同的最小单元。

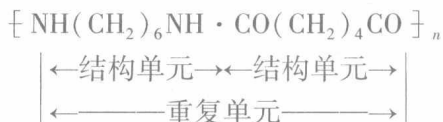
⑤ 链节是指重复单元或结构单元的俗称，许多重复单元或结构单元连接成线性大分子，类似一条链子，因此重复单元或结构单元又称链节。

(2) 它们之间的相互关系和区别

烯类加聚物中，单体单元、结构单元、重复单元、链节相同，如聚氯乙烯。



缩聚物中不采用单体单元术语，因为在缩合聚合中部分原子缩合成低分子副产物析出，单体与结构单元的元素组成不再相同。由两种单体缩聚而成的聚合物中，两种结构单元构成重复单元。如聚己二酰己二胺。



2. 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：低聚物、齐聚物、聚合物、高聚物、高分子、大分子的含义及之间的关系和区别主要表现为：

(1) 低聚物是指分子量或聚合度小的聚合物，高聚物是指分子量或聚合度大的聚合物，齐聚物指聚合度只有几至几十的聚合物。低聚物和高聚物并无严格的界限，一般低聚物的分子量在几千以下，而高聚物的分子量在万以上。齐聚物则属于低分子的范畴。

(2) 高分子是指由千百个原子彼此以共价键结合形成的相对分子质量特别大、具有重复结构单元的化合物。合成高分子多半是由许多结构单元重复键接而成的聚合物，故聚合物可以看作是高分子的同义词。但有时高分子可指一个大分子，而聚合物则指许多大分子的聚

集体。

3. 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)、常用分子量($\overline{M}_n$)、聚合度($\overline{DP}$)的计算如表1-2-1所示。

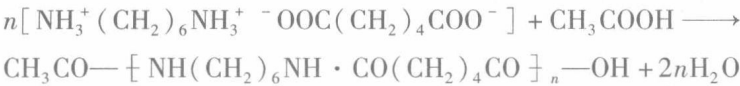
表 1-2-1

聚合物	$\overline{M}_n$ /万	M_0 结构单元分子量/万	$\overline{DP} = n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$
聚氯乙烯 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	5 ~ 15	62.5	800 ~ 2400
聚苯乙烯 $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	10 ~ 30	104	962 ~ 2885
涤纶 $\left[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{O}}{\text{C}} \right]_n$	1.8 ~ 2.3	192	94 ~ 120
尼龙-66 $\left[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \right]_n$	1.2 ~ 1.8	226	53 ~ 80
聚丁二烯 $\left[\text{CH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_2 \right]_n$	25 ~ 30	54	4630 ~ 5556
天然橡胶 $\left[\text{CH}_2\text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{CCH}_2} \right]_n$	20 ~ 40	68	2941 ~ 5882

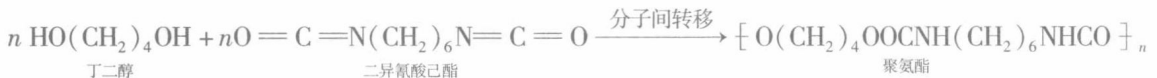
4. 举例说明和区别: 缩聚、聚加成和逐步聚合, 加聚、开环聚合和连锁聚合。

答: (1) 缩聚、聚加成和逐步聚合的示例和区别

①缩聚、聚加成和逐步聚合的示例
缩聚即缩合聚合反应, 是指带有两个或两个以上官能团的单体之间连续、重复进行的缩合反应。缩聚、逐步聚合的示例, 如己二胺和己二酸反应生成聚己二酰己二胺(尼龙-66)。



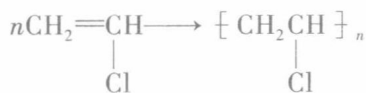
聚加成是指通过加成反应的反复进行, 使分子间形成共价键, 逐步生成高聚物的聚合。聚加成的示例, 如丁二醇和二异氰酸己酯生成聚氨酯。



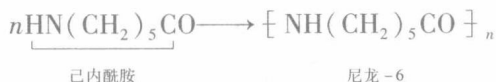
②缩聚、聚加成和逐步聚合的区别
缩聚和聚加成都属于逐步机理, 无一定的活性中心, 每步反应的速率和活化能大致相同。缩聚是逐步缩合聚合, 反应常伴随着小分子的生成。聚加成是逐步加成聚合, 聚合物形成的同时没有小分子析出。大部分缩聚属于逐步聚合机理, 但两者不是同义词。

(2) 加聚、开环聚合和连锁聚合的示例和区别

①加聚、开环聚合和连锁聚合的示例
加聚是指烯类单体 π 键断裂而后加成聚合起来的反应, 产物称作加聚物, 加聚物结构单元的元素组成与其单体相同, 只是电子结构有所变化。加聚、连锁聚合的示例, 如氯乙烯加聚生成聚氯乙烯。



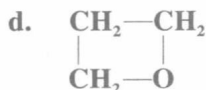
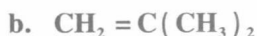
开环聚合是指环状单体 σ 键断裂而后聚合成线形聚合物的反应。开环聚合物与单体组成相同，无副产物产生，类似加聚。多数开环聚合物是杂链聚合物，类似缩聚物，如己内酰胺开环聚合成聚己内酰胺(尼龙-6)。



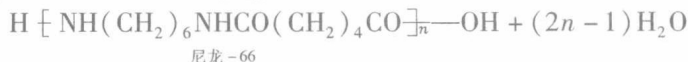
②加聚、开环聚合和连锁聚合的区别

大多数烯类加聚和杂环开环聚合属连锁机理，过程由链引发、链增长、链终止等基元反应组成，各基元反应的速率和活化能差别很大。加聚是烯类单体 π 键断裂而后的连锁聚合，开环聚合是环状单体 σ 键断裂而后的连锁聚合。多数烯类单体的加聚反应属于连锁聚合机理。

5. 写出下列单体的聚合反应式，以及单体、聚合物的名称。



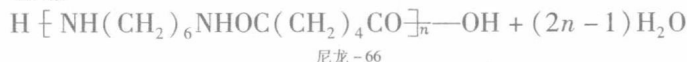
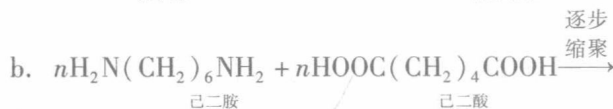
答:

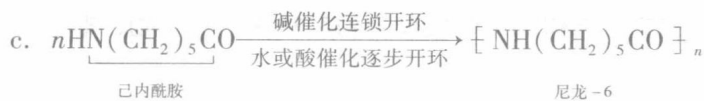


6. 按分子式写出聚合物和单体名称以及聚合反应式，说明属于加聚、缩聚还是开环聚合，连锁聚合还是逐步聚合。



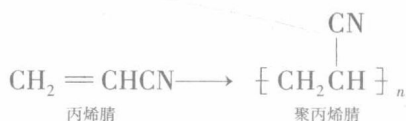
答:





7. 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。

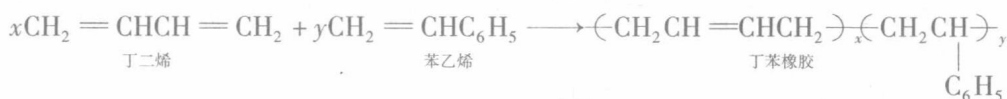
答：(1) 聚丙烯腈的单体分子式和常用的聚合反应式



(2) 天然橡胶的单体分子式和常用的聚合反应式



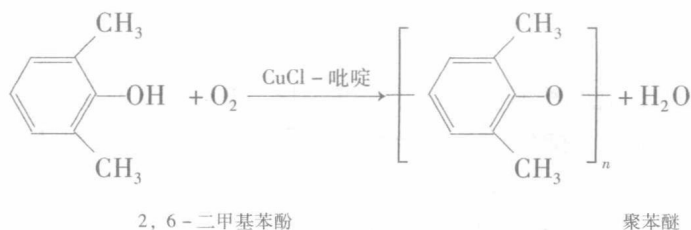
(3) 丁苯橡胶的单体分子式和常用的聚合反应式



(4) 聚甲醛的单体分子式和常用的聚合反应式



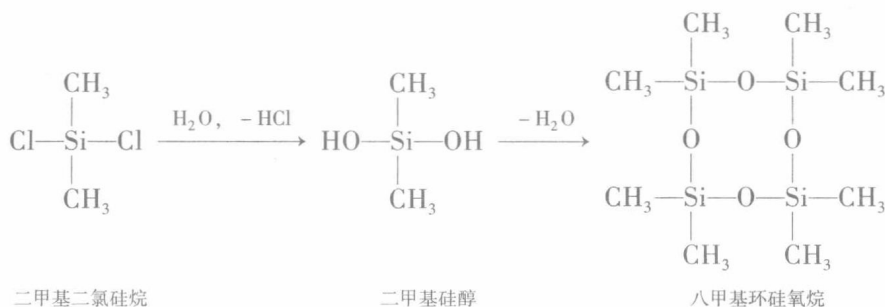
(5) 聚苯醚的单体分子式和常用的聚合反应式



(6) 聚四氟乙烯的单体分子式和常用的聚合反应式



(7) 聚二甲基硅氧烷的单体分子式和常用的聚合反应式



8. 举例说明和区别线形结构和体形结构、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：(1)线形结构和体形结构的示例和区别

①大分子的结构单元可以键接成线形，形成的大分子形状称为线形结构。缩聚反应中的二元醇和二元酸的聚合、加聚反应中烯类单体的 π 键聚合、开环聚合中杂环的开环聚合均可生成线形高分子。常见的线形高分子有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、尼龙-66 等。

②许多线形大分子由化学键连接而成，形成的交联聚合物的形状称为体形结构。如酚醛树脂、醇酸树脂、硫化橡胶等。

(2)热塑性聚合物和热固性聚合物的示例和区别

①热塑性聚合物是指可溶于适当的溶剂中，加热时可熔融塑化，冷却时则固化成型的聚合物。热塑性聚合物可以重复加工成型，如涤纶、尼龙等。

②热固性聚合物是指在加热条件下发生交联反应，形成网状或体形结构，再加热时不能熔融塑化，也不溶于溶剂的聚合物。热固性聚合物一经固化，就不能进行二次加工成型，如酚醛树脂、硫化橡胶。

(3)非晶态聚合物和结晶聚合物的示例和区别

①非晶态聚合物是指完全不结晶的聚合物。单体以结构单元形式通过共价键键接成大分子，大分子再以次价键聚集成聚合物。许多聚合物处于非晶态，如聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等，带有体积较大的侧基，分子难以紧密堆砌，而成非晶态。非晶态聚合物的重要参数是玻璃化转变温度。

②晶态聚合物是指部分结晶或高度结晶的聚合物，晶态聚合物的结晶度很少达到 100%。聚合物结晶能力与大分子的微观结构有关，结晶程度与拉力和温度等外界因素有关。如线形聚乙烯分子结构简单规整，易紧密排列结晶，结晶度可高达 90% 以上；带支链的聚乙烯结晶度就低很多(55% ~ 65%)。部分结晶或结晶聚合物的重要参数是熔点。

9. 举例说明橡胶、纤维、塑料的结构 - 性能特征和主要差别。

答：表 1-2-2 为几种常见的橡胶、纤维、塑料的结构与性能(聚合度、热转变温度、分子特性、聚集态、机械性能)。

表 1-2-2

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	高强态	低强度高弹性
	硅橡胶	5000 ~ 10000	- 123	- 40	非极性	高弹态	低强度高弹性
塑料	聚乙烯	1500 ~ 10000	- 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

从表 1-2-2 可以看出，橡胶、纤维、塑料的主要差别体现在聚合度、热转变温度、分子特性、聚集态、机械性能等方面。

其各自的结构 - 性能特征分别表现为：

(1)橡胶

橡胶具有高弹性，很小的作用力就能产生很大的变形，外力除去后能立刻恢复形变。橡

胶多选用非极性非晶态的聚合物, 分子链柔性大, 特征是分子量很高, 玻璃化温度低。

(2) 纤维

纤维具有较高的拉伸强度和高模量, 有较高的热转变温度, 多选用带有极性基团而结构简单的高分子, 使其聚集成晶态。特征是强极性或氢键可以造成较大的分子间力, 因此较低的聚合度就足以产生较大的强度和模量。

(3) 塑料

塑料性能要求介于橡胶和纤维之间, 种类繁多, 从接近纤维的硬塑料(如聚氯乙烯)到接近橡胶的软塑料(聚乙烯)都有。聚乙烯是典型的软塑料, 其玻璃化温度低, 类似橡胶。硬塑料的特征是刚性大, 难变形, 抗张强度和模量较高。

10. 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: (1) 玻璃化温度是指高聚物由高弹态转变为玻璃态的温度, 即无定型聚合物(包括结晶型聚合物中的非结晶部分)由玻璃态向高弹态或者由后者向前者的转变温度, 是无定型聚合物大分子链段自由运动的最低温度, 外力作用下, 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, 通常用 T_g 表示。可用膨胀计或热机械曲线仪进行测定。

(2) 橡胶和塑料玻璃化温度的区别

① 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, 所以塑料的玻璃化温度高于使用温度(如室温);

② 对于橡胶, 玻璃化温度是橡胶(如天然橡胶、丁苯橡胶等)的使用下限温度, 所以橡胶的玻璃化温度低于使用温度(如室温);

③ 塑料的玻璃化温度高于橡胶的玻璃化温度。

(3) 熔点是指晶态转变成熔体的热转变温度。聚合物的熔点的特征为: 聚合物结构复杂, 一般聚合物很难结晶完全, 因此往往有一熔融范围, 聚合物的熔点随分子量而变。熔点是晶态聚合物的使用上限温度。

(二) 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 = 100000

解: (1) 数均分子量

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

(2) 重均分子量

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

(3) 分子量分布指数

$$d = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{46875}{38576} = 1.21$$

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

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

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

解: 假设聚合物 A、聚合物 B 质量均为 1g, 则

$$\overline{M}_n \equiv \frac{m}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i/M_i)} = \frac{2}{\frac{1}{35000} + \frac{1}{15000}} = 21000$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{1 \times 90000 + 1 \times 300000}{2} = 195000$$

1.3 名校考研真题详解

一、填空题

聚合反应按聚合机理分为_____和_____, 按单体和聚合物的组成和结构的差异分为_____和_____。[北京理工大学 2007 研]

【答案】逐步聚合; 连锁聚合; 缩聚反应; 加聚反应

【解析】根据单体和聚合物的组成和结构上发生的变化, 可将聚合反应分为加聚反应和缩聚反应两大类。根据聚合反应机理和动力学, 将聚合反应分成连锁反应和逐步聚合两大类。单体加成而聚合起来的反应称做加聚反应, 根据反应活性中心不同, 又可分为自由基加聚反应和离子型加聚反应两种。

二、名词解释

1. 重复单元[浙江理工大学 2011、杭州师范大学 2011 研]

答: 重复单元又称链节, 是聚合物中化学组成相同的最小单位, 是构成高分子链并决定高分子以一定方式连接起来的原子组合。如聚氯乙烯 $\text{-(CH}_2\text{—CHCl)-}_n$, 其重复单元为 $\text{—CH}_2\text{CHCl—}$ 。

2. 结构单元[浙江理工大学 2011 研]

答: 结构单元是指构成高分子链并决定高分子性质的以一定方式连接起来的原子组合。有时也称为单体单元、重复单元和链节。如聚己二酰己二胺(尼龙-66), 其结构单元是 $\text{—NH(CH}_2\text{)}_6\text{NH—}$ 和 $\text{—CO(CH}_2\text{)}_4\text{CO—}$ 两种。

3. 高性能聚合物[中科院研究生院 2012 研]

答: 高性能聚合物是指具有强氢键和芳杂环, 结构规整对称, 分子堆砌紧密的聚合物, 一般为半梯形和梯形聚合物。高性能聚合物热稳定性好, 熔点高, 能在 300℃ 以上长期使用。

三、问答题

1. 可制备聚合物的单体可分为哪几大类? [南开大学 2011 研]

答: 可制备聚合物的单体可分为三类:

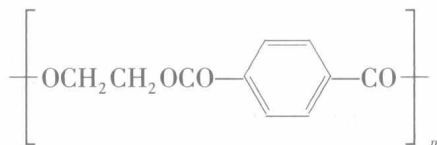
(1) 含有不饱和键, 大部分是碳碳双键, 也可能是碳碳三键或者是碳氮三键, 如氯乙烯、苯乙烯等;

(2) 含有两个或多个有特殊功能的原子团, 如己二酸和己二胺、乙二醇和对苯二甲酸等;

(3) 不同原子组成的环状分子，比如碳氧环、氧硫环、碳氮环等。

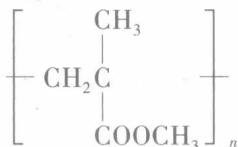
2. 写出 PET 和有机玻璃的结构式，并用系统命名法命名它们。[中国科学技术大学 2010 研]

答：(1) PET 的结构式



用系统命名法可将其命名为：聚氧亚乙基氧对苯二甲酰。

(2) 有机玻璃的结构式

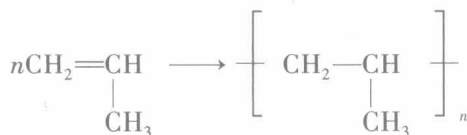


用系统命名法可将其命名为：聚 1-甲基-1-甲氧羰基亚乙基。

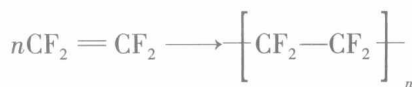
3. 写出合成下列聚合物的反应式。[杭州师范大学 2011 研]

(1) 聚丙烯；(2) 聚四氟乙烯；(3) 丁苯橡胶；(4) 涤纶；(5) 尼龙；(6) 聚碳酸酯。

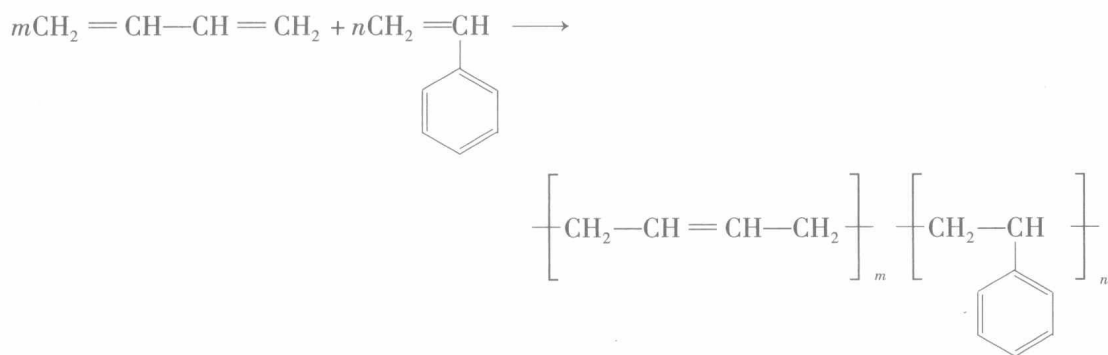
解：(1) 聚丙烯的反应式



(2) 聚四氟乙烯的反应式



(3) 丁苯橡胶的反应式



(4) 涤纶的反应式



+ 2nH₂O

(5) 尼龙的反应式