

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；

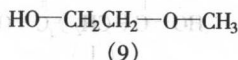
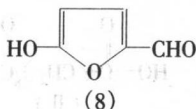
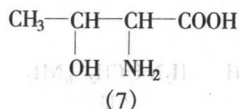
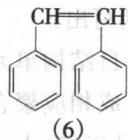
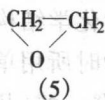
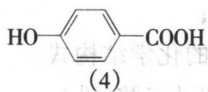
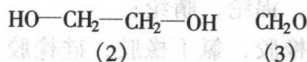
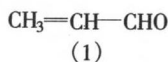
均聚物，缩聚物，共聚物，聚合物共混物；

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:

α - 甲基苯乙烯, 丙烯酸, 三氧六环, N - 乙烯基吡啶。

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;

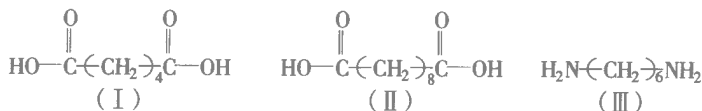
丁苯橡胶, 氯丁橡胶, 硅橡胶

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 $\overline{M}_n$ ，重均分子量 $\overline{M}_w$ ，Z 均分子量 $\overline{M}_z$ 和粘均分子量 $\overline{M}_v$ 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 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 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。

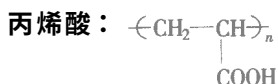
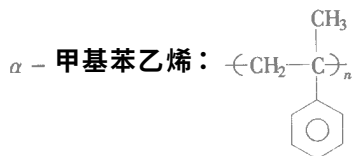
按照上述定义可知：

(1)、(3)、(5) 均可形成加聚物；

(2)、(4)、(7)、(8) 均可形成缩聚物；

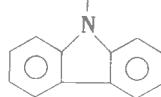
而(6)和(9)一般情况下既不能形成加聚物，又不能形成缩聚物。

4.



三氧六环： $\text{-(CH}_2\text{-O)}_n\text{-}$

N-乙烯基咔唑： $\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$



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。

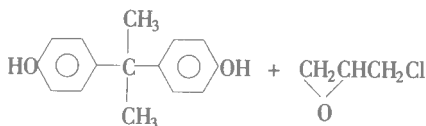
7.

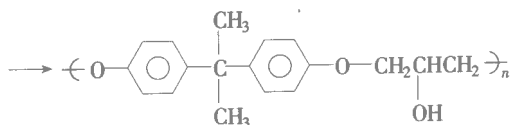
(1) 聚合度 = 平均分子量 / 结构单元的分子量，依此可计算出上述线形聚合物的平均聚合度范围。

(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。

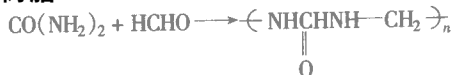
8.

(1) 环氧树脂：

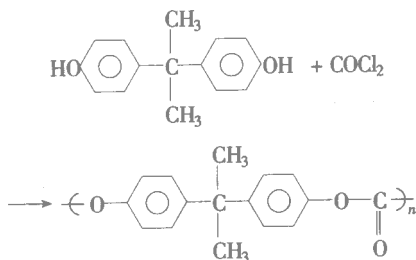




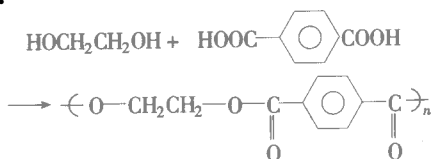
(2) 脲醛树脂：



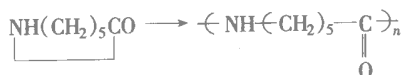
(3) 聚碳酸酯：



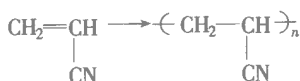
(4) 涤纶：



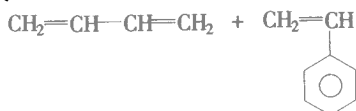
(5) 锦纶：

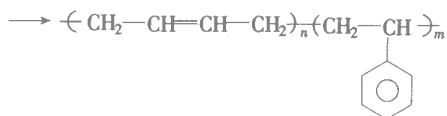


(6) 腈纶：

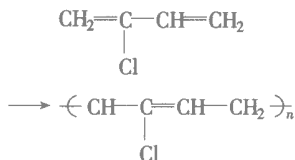


(7) 丁苯橡胶：

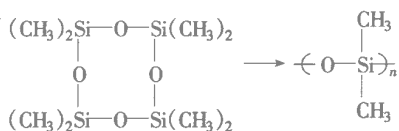




(8) 氯丁橡胶：

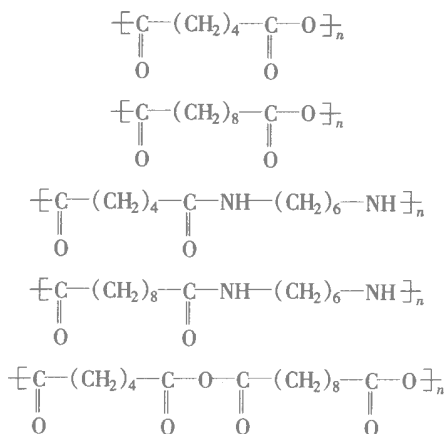


(9) 硅橡胶：



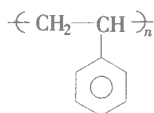
9.

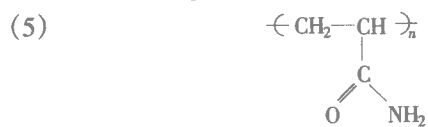
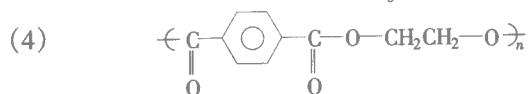
五种缩聚物：



10.

(1)





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， θ 为键角；

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

刚性因子： $\sigma = \left[\frac{\overline{h_0^2}}{\overline{h_{f,r}^2}} \right]^{1/2}$ ， σ 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) $-S-R-R-S-S-R-$ 。

6. 环氧丙烷经开环聚合后, 可得到不同立构的聚合物(无规、全同、间同), 试写出各种立构结构式, 并估测不同立构对聚合物的性能的影响。

7. 命名以下三种共聚物, 并预计其主要特性(强度、弹性、硬度、热变形温度等):

(1) 75% 的丁二烯与 25% 的苯乙烯组成的无规共聚物;

(2) 30% 丁二烯与 70% 苯乙烯的三嵌段共聚物;

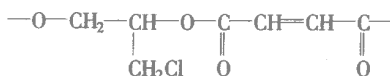
(3) 80% 苯乙烯接枝上 20% 丁二烯的接枝共聚物。

8. 由 PA6 和 PA66 组成的尼龙共混物, 它在 620℃ 下的热解产物中, 环戊酮与己内酰胺的比例为 2:3, 问此共混物中两种结构单元的比例。

9. 近年来合成了一些具有特殊形状和性能的高分子, 如星形、梯形、离子型等, 请各举出一个例子。

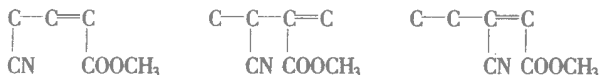
10. 聚合物的近程结构主要影响它的哪些性能? 试举例说明。

11. 顺丁烯二酸酐与环氧氯丙烷缩聚制得的线形不饱和聚酯, 其重复结构单元如下:



问此结构单元可能有几种立体异构体? 试分别写出它们的结构式。

12. 经元素分析得知, 一种聚合物含有 C、H、O、N 四种元素。在裂解色谱图上, 发现有丙烯酸甲酯(MA), 丙烯腈(AN), 它们的二聚体 MA-MA、AN-AN, 以及下列结构的混杂二聚体:



指出该聚合物的类别、可能的结构, 并简单解释上述实验事实。

13. 现有四种不饱和碳链聚合物, 其中每一种高分子链分别按如下四种顺式(C)和反式(T)构型连接而成:

(a) T-T-T-T-T; (b) T-C-C-C-T;

(c) C-C-C-C-C; (d) T-T-C-T-T。

试以聚丁二烯为例画出它们的高分子链形状示意图，并比较它们末端距的大小。

14. 一个等链段长度的等效自由连接链如图所示，若链上一点 C 到二端点 A 、 B 间的距离分别为 $\overline{AC}$ 和 $\overline{BC}$ ，试证明下列公式成立 $\langle \overline{AB^2} \rangle = \langle \overline{AC^2} \rangle + \langle \overline{BC^2} \rangle$ ，符号 $\langle \rangle$ 表示统计平均值。

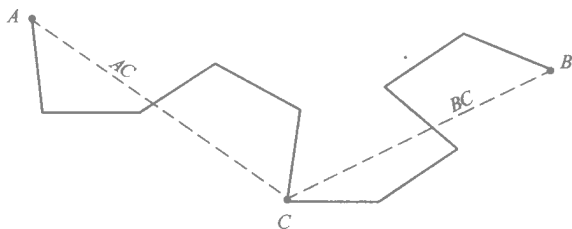


图 1

15. 某高分子的内旋转势能(U)可表示为旋转角(ϕ)的函数： $U = U_0(1 - \cos\phi)$ ，试求：

(1) 势能处于最高和最低位置时的几率比；

(2) 画出 $U_0 = 12.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时的内旋转势能图。

16. 当高分子链足够长时，可用以链段为统计单元的等效自由连接链来统计处理。今有大分子 a 、 b ，分别含有 p 、 q 个自由连接的链段，链段长度固定为 b ，现将 b 分子接枝到 a 分子的正中。求从 a 分子的一端 A 到此支化分子的另一端 A' 及 B 的均方末端距。

17. 某聚 α - 烯烃的平均聚合度为 500，均方末端距为 165 nm^2 ，试求：

(1) 表征大分子链旋转受阻的刚性因子 σ ？

(2) 作为大分子独立运动单元的链段长 b ？

(3) 每个大分子平均包含的链段数 z ？

(4) 每个统计链段包含几个重复结构单元 u ？

18. 已知聚合度为 X 的顺式 1,4-聚异戊二烯, 其每个结构单元长度均为 0.46nm , 均方末端距 $h^2 = 0.162X(\text{nm}^2)$, 求此聚合物的等效自由连接链的键数和键长。

19. 键长为 l , 键数为 N 的高分子链, 末端距服从 Gauss 分布, 试计算:

(1) 此 Gauss 链的平均末端距(h_0^2);

(2) 若只考虑 $h > \frac{1}{2\beta}$ 的构象而 $\beta = \sqrt{\frac{3}{2N_0^2}}$, 则此时按 Gauss 链计算的均方末端距 $\overline{h^2}\left(\frac{1}{2\beta}\right)$ 为多少?

(3) 将(2)的计算结果与原 Gauss 链末端距作比较, 哪个末端距大?

20. 已知下列数据和关系式:

反式(t) $\varphi_1 = 0$, $U(t) = 0$,

旁式(g 或 g') $\varphi_2 = \pm 120^\circ$, $U(g \text{ 或 } g') = 3.34\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$\overline{\cos \varphi_i} = \sum_{i=1}^3 N_i \cos \varphi_i / \sum_{i=1}^3 N_i, \text{ 而 } N_i = \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right).$$

当键数分别为 $n = 100$ 和 $n = 1000$ 时, 比较下列高分子链的最大拉伸倍数:

- (1) 自由连接链;
- (2) 键角为 θ 的自由旋转链;
- (3) 真实的聚乙烯链。

21. 两种聚合物 A 和 B, 分子量分别为 $M_A = 2.0 \times 10^5$, $\overline{M}_B = 1.8 \times 10^6$ 。在溶液中测得其均方末端距 $h_A^2 = 6.4 \times 10^3\text{nm}^2$, $h_B^2 = 8.1 \times 10^4\text{nm}^2$; 一维扩张因子 $\alpha_A = 2$, $\alpha_B = 3$ 。根据这些实验数据, 试说明哪一种聚合物链更为柔顺?

22. 已知聚次甲基的聚合度为 10^4 , 链的刚性比 $K = 6.5$, 试计算:

- (1) 聚次甲基链孤立无扰状态时的理论最大拉伸比 $\lambda_{\max}$;
- (2) 孤立无扰状态时链的卷曲程度(%)。

23. 下表列出不同温度下、不同溶剂中测得一些聚合物的无扰尺寸 $(\overline{h_0^2}/M)^{0.5}$ 的值：

聚 合 物	温度/℃	$10^4 \cdot \left(\frac{\overline{h_0^2}}{M} \right)^{0.5} / \text{nm}$
PIB	24	795
	95	757
PMMA	30	680
PS	25	735
	70	710

问：(1) 它们各自的刚性比值 K 为多少？

(2) PIB 是橡胶，PS 是塑料，计算结果与这一事实有无矛盾？

(3) 温度对大分子链的刚性有何影响？

24. 把一个含有 p 个自由连接链段的线形分子，与一个在其主链上含有 q 个短支链的支化分子比较，不作任何计算，将此支化分子的均方末端距和回旋半径的长以及链段分布与自由连接的线形分子比较，可以得出什么结论？

25. 已知在 θ 溶剂中：

试 样	温度/℃	$10^4 \cdot \left(\frac{\overline{h_0^2}}{M} \right)^{0.5} / \text{nm}$
PS	25	735
PS	70	710

将固态时的聚苯乙烯大分子链视为自由旋转链，试计算分子量为 10^6 的聚苯乙烯的均方末端距（表示成 $(\overline{h^2}/M)^{\frac{1}{2}}$ 形式），将计算结果与实验测定值对照。说明为何大分子链在 θ 条件下的尺寸就是大分子在固态时的分子尺寸。

26. 有一种三嵌段共聚物 $M-S-M$ ，实验证明，保持中间 PS 嵌段(S)的聚合度不变，而改变两侧的 PMMA 嵌段(M)的聚合

度时，苯溶剂中 S 段的均方根长度有如下表的结果：

聚 合 物	S 段质量/%	S 段均方根长度 $(\overline{h^2})^{0.5}/\text{nm}$
纯 PS	100	8.5
$M_1 - S_0 - M_1$	80	9.2
$M_2 - S_0 - M_2$	70	9.5
$M_3 - S_0 - M_3$	60	9.8
$M_4 - S_0 - M_4$	50	10.2

(1) 试解释产生上述现象的原因；

(2) 若 C—C 键的键长为 0.154nm ，键角为 109.5° ，且大分子链的单键内旋转不受限制，则表中最后一种嵌段共聚物 ($M_4 - S_0 - M_4$) 中 S_0 段和 M_4 段的聚合度各为多少。

27. 高分子的构型与构象有何不同？等规聚丙烯为螺旋形链是属于构型问题还是构象问题？如果聚丙烯的规整度不高，能否通过单键自由旋转改变构象的办法来提高其规整度？为什么？

28. 聚乙烯 (PE) 与聚异丁烯 (PIB) 分子间作用力大小相当。但一个是塑料而另一个可做成橡胶。简要说明出现这种性能差异的原因。

29. 丁基橡胶可用作内胎或电缆，聚异丁烯又可作粘合剂和润滑油的粘度调节剂。试问适合不同用途的聚合物结构有何差异？

三、习题解答

1.

(1) 顺式 1,4-聚异戊二烯；反式 1,4-聚异戊二烯；全同 1,2(或 3,4)-聚异戊二烯；间同 1,2(3,4)-聚异戊二烯；无规 1,2(或 3,4)-聚异戊二烯；顺、反 1,4-，1,2(或 3,4)-无规聚异戊二烯。

(2) 顺式全同不饱和聚酯；顺式间同不饱和聚酯；顺式无规不饱和聚酯；反式全同不饱和聚酯；反式间同不饱和聚酯；反式

无规不饱和聚酯。

2.

若主链中的氯乙烯链节为头 - 尾相接, 则用 $Zn +$ 二氧六环处理时, 脱除 Cl 原子而形成环丙烷; 若为头 - 头或尾 - 尾连接, 则脱除 Cl 后主链中应形成双键, 所以测试样品应以头 - 尾链接为主。

3.

$$(1) \text{ 结构单元摩尔比 } S/BD = \frac{1.5 \times 10^4}{104} \bigg/ \frac{5.5 \times 10^4}{54} = 0.14;$$

$$(2) \text{ 单体用量为 } W_S = 2.14\text{kg}, W_{BD} = 7.86\text{kg}。$$

4.

提示: 取聚丙烯的三个链节, 写出它们可能存在的四种连接方式。经氯化后再脱除氯化氢, 可得到甲基在不同取代位置的几种共轭链, 这些碳链分别环化后, 就是各种甲基取代的苯。对照裂解色谱分析结果可知, 无规立构聚丙烯中, 单体头 - 头连接占 9.5%, 而全同立构聚丙烯中, 头 - 头连接占 2.5%。即无规立构聚丙烯中, 头 - 尾结构占 90.5%, 而全同立构聚丙烯中头 - 尾结构占 97.5%。

5.

(1) R 构型全同立构或等规聚合物; (2) S 构型全同立构或等规聚合物; (3) 间同立构或间规聚合物; (4) R - S 无规(立构)聚合物。

6.

以聚环氧丙烷为例, 其构型的平面表达式为:

全同立构:

