

复习资料

全新考点覆盖
题库真题练习
考前押题资料

习题解答

第一章 (P235)

1. 简述聚合物的结构层次

答：高分子结构的内容可分为链结构与聚集态结构两个组成部分。链结构又分为近程结构和远程结构。近程结构包括构造与构型，构造是指链中原子的种类和排列、取代基和端基的种类、单体单元的排列顺序、支链的类型和长度等。构型是指某一原子的取代基在空间的排列。近程结构属于化学结构，又称一级结构。远程结构包括分子的大小与形态、链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。远程结构又称二级结构。聚集态结构是指高分子材料整体的内部结构，包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构以及织态结构。前四者是描述高分子聚集体中的分子之间是如何堆砌的，又称三级结构。织态结构则属于更高级的结构。

2. 写出聚异戊二稀的各种可能的构型和名称（只考虑头-尾键接方式）。

解：

(1) 1, 2-聚合：全同立构 1, 2-聚异戊二稀；间同立构 1, 2-聚异戊二稀；无规立构 1, 2-聚异戊二稀。

(2) 3, 4-聚合：全同（间同，无规）立构-聚 3, 4-聚异戊二稀。

(3) 1, 4聚合：顺式（反式）1, 4-聚异戊二稀。

注意：一般来说，顺式、反式聚合都是在特定的催化剂下进行的，当催化剂一定时，产物结构就一定，所以不存在无规的几何异构体。

3. 已知聚乙烯试样的聚合度为 5×10^4 ，C-C 键长为 0.154nm，键角为 109.5° ，试求：

(1) 若把聚乙烯看作自由旋转链时的聚乙烯试样的均方末端距；

(2) 若聚乙烯的末端距符合高斯分布时聚乙烯试样的平均末端距和最可几末端距。

解： $n = 2 \times 5 \times 10^4 = 10^5$ ； $l = 0.154 \text{ nm}$ ； $\theta = 109.5^\circ$

$$(1) \overline{r^2} = nl^2 \cdot \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} = nl^2 \cdot \frac{1 - \cos 109.5^\circ}{1 + \cos 109.5^\circ} = 2nl^2 = 2 \times 10^5 \times (0.154)^2 = 47432 \text{ nm}^2$$

(2) 由于聚乙烯的末端距符合高斯分布，因此它应该是自由结合链

$$\bar{r} = \sqrt{\frac{8n}{3\pi}} \cdot l = \sqrt{\frac{8 \times 10^5}{3 \times 3.14159}} \times 0.154 = 44.87(\text{nm})$$

$$r^* = \sqrt{\frac{2}{3}} n \cdot l = \sqrt{\frac{2 \times 10^5}{3}} \times 0.154 = 39.76(\text{nm})$$

注意:末端距复合高斯分布的链为高斯链,自由结合链和等效自由结合链都是高斯链。

4. 高分子的构型和构象有什么不同? 等规聚丙烯晶体中的螺旋链属于构型范畴还是构象范畴? 如果聚丙烯的规整度不高, 能否通过单键内旋转来改变构象而提高其规整度? 为什么?

答: 高分子的构型是指分子中由化学键固定的原子在空间的几何排列; 高分子的构象是指由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态。高分子的构型属于高分子链的近程结构; 而高分子的构象属于高分子链的远程结构。

等规聚丙烯晶体中的螺旋链是通过单键内旋转形成的而由晶格固定的形态, 当晶体受热融化后, 螺旋链会发生变化, 因此属于构象范畴。

聚丙烯的规整度不高, 不能通过单键内旋转来改变其构象而提高其规整度, 因为规整度是由构型决定的, 因此要改变规整度, 必须通过化学键的断裂和重组。

5. 假定有两种聚合物 A 和 B, 已知 $\bar{M}_A = 2.0 \times 10^5$, $\bar{M}_B = 1.8 \times 10^6$, 在溶液中测得其均方末端距分别为: $\overline{r_A^2} = 6.4 \times 10^3 \text{ nm}^2$; $\overline{r_B^2} = 8.1 \times 10^4 \text{ nm}^2$, 扩展因子 $\alpha_A = 2$; $\alpha_B = 3$ 。试由以上数据判断哪一种聚合物链的柔顺性好?

解法一:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\overline{r^2}}{\overline{r_0^2}}} \Rightarrow \overline{r_0^2} = \frac{\overline{r^2}}{\alpha^2}; \quad A = \sqrt{\frac{\overline{r_0^2}}{M}}$$

$$(\overline{r_0^2})_A = \frac{6.4 \times 10^3 \text{ nm}^2}{2^2} = 1600(\text{nm}^2); \quad A_A = \sqrt{\frac{1600}{2.0 \times 10^5}} = 0.0894$$

$$(\overline{r_0^2})_B = \frac{8.1 \times 10^4 \text{ nm}^2}{3^2} = 9000(\text{nm}^2); \quad A_B = \sqrt{\frac{9000}{1.8 \times 10^6}} = 0.0707$$

因为 $A_A > A_B$, 所以 B 的柔顺性较好。

解法二:

$$\frac{A_A}{A_B} = \frac{\sqrt{\frac{(r_0^2)_A}{M_A}}}{\sqrt{\frac{(r_0^2)_B}{M_B}}} = \sqrt{\frac{(r_0^2)_A \cdot M_B}{(r_0^2)_B \cdot M_A}} = \sqrt{\frac{(r_0^2)_A \cdot \alpha_B^2 \cdot M_B}{(r_0^2)_B \cdot \alpha_A^2 \cdot M_A}} = \sqrt{\frac{6.4 \times 10^3 \times 9 \times 1.8 \times 10^6}{8.1 \times 10^4 \times 4 \times 2 \times 10^5}} = 1.26$$

6. 已知一聚合物试样中含有分子量为 10^4 和 10^5 的两组分, 试求以下两种情况下的 \bar{M}_n 、 \bar{M}_w :

(1) 两组分的分子数相同;

(2) 两组分的重量相同。

解: 已知: $M_1 = 10^4$; $M_2 = 10^5$

$$(1) N_1 = N_2 = \frac{1}{2} \quad N_1 = N_2 = N$$

$$W_1 = \frac{W_1}{W_1 + W_2} = \frac{N_1 M_1}{N_1 M_1 + N_2 M_2} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} = \frac{10^4}{10^4 + 10^5} = \frac{1}{11}$$

$$W_2 = \frac{10}{11}$$

$$\bar{M}_n = \sum_i M_i N_i = M_1 N_1 + M_2 N_2 = 10^4 \times \frac{1}{2} + 10^5 \times \frac{1}{2} = 5.5 \times 10^4$$

$$\bar{M}_w = \sum_i M_i W_i = M_1 W_1 + M_2 W_2 = 10^4 \times \frac{1}{11} + 10^5 \times \frac{10}{11} = 9.18 \times 10^4$$

$$(2) W_1 = W_2 = \frac{1}{2}; \quad W_1 = W_2$$

$$N_1 = \frac{\frac{W_1}{M_1}}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2}} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} = \frac{10^5}{10^4 + 10^5} = \frac{10}{11}$$

$$N_2 = 1 - \frac{10}{11} = \frac{1}{11}$$

$$\bar{M}_n = \sum_i M_i N_i = M_1 N_1 + M_2 N_2 = 10^4 \times \frac{10}{11} + 10^5 \times \frac{1}{11} = 1.82 \times 10^4$$

$$\bar{M}_w = \sum_i M_i W_i = M_1 W_1 + M_2 W_2 = 10^4 \times \frac{10}{11} + 10^5 \times \frac{1}{11} = 5.5 \times 10^4$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/688052065042006052>