

科学版学习指导系列

# 高分子化学学习指导

何旭敏 董炎明 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书是一本高等学校高分子化学课程的教学指导书。全书共 8 章,内容包括绪论、自由基聚合、自由基共聚合、离子聚合和配位聚合、逐步聚合反应、聚合方法和聚合物化学反应,涵盖了高分子化学课程的各个部分。每章有简明扼要的内容介绍、明确的知识点要求,大量的例题、习题和名词(术语)。特别是第 8 章组织了 31 套考研模拟试题,综合了近年硕士或博士研究生入学考试的真题,并在书末附有解答和提示。

本书可作为高等学校高分子专业的教学辅导书,也可作为其他相关专业的高分子化学课程的参考书。此外,本书还特别适合作为考研参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

高分子化学学习指导 / 何旭敏,董炎明编著. —北京:科学出版社, 2007

(科学版学习指导系列)

ISBN 978-7-03-019989-8

I. 高… II. ①何…②董… III. 高分子化学—高等学校—教学参考资料 IV. O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 144324 号

责任编辑:杨向萍 赵晓霞 宛 楠 / 责任校对:朱光光

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2007 年 10 月第 一 版 开本:B5 (720×1000)

2007 年 10 月第一次印刷 印张:23 1/2

印数:1—3 500 字数:447 000

定价:32.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

# 前 言

理工科的学生都有一种共识,那就是:一本书的习题往往是该书的精华所在,只有练习习题,才能对书中的原理彻底地吸收与掌握。为了帮助学生更好地学习“高分子化学”课程,我们编写了本书。本书不仅提供了大量的例题、习题和试题(共 1000 多道),而且对高分子化学的主要内容、知识要点和重要概念都用简洁的语言给予全面地介绍,使读者在短时间内能掌握高分子化学的知识要领,并通过习题巩固和加深这些知识。本书的例题和习题的排序与“内容提要”基本一致,方便读者查找。

本书与《高分子物理学习指导》(董炎明等,科学出版社,2005 年)可配套使用,它们覆盖了高分子学科最重要的两门基础课。

“考研模拟试题”是为考研(硕士或博士)学生准备的,它们是近年部分高校和研究所的高分子化学考研真题。各套试题间会有所重复,我们刻意保留了这些重复试题,因为它们的出现概率侧面反映了它们的重要性。

本书参考了大量中外教科书、部分高校的研究生入学考试试卷和网上资料。尤其是从焦书科教授的《高分子化学习题及解答》(化学工业出版社,2004 年)和李青山教授等的《高分子演习》(中国纺织出版社,2003 年)中受益最多。湘潭大学徐州益副教授提供了部分答题资料,黄闽华、王培红、刘启玄、姚艳波、刘嘉、蔡恒强、许晓熊、陈浙宁、陈丹梅、李燕杰、杨雪慧、申丙星、龚磊等协助了部分解题、打字和校对工作,在此一并致谢。

由于作者的水平有限,疏漏和错误之处在所难免,欢迎同行和读者指正。

作 者

2007 年 8 月于厦门大学

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1
1.1 学习目的 .....	1
1.2 内容提要 .....	1
1.2.1 高分子定义、特点及基本概念 .....	1
1.2.2 大分子结构式与聚合反应方程式的书写规范 .....	2
1.2.3 高分子化合物的分类及命名 .....	4
1.2.4 相对分子质量、聚合度及相对分子质量分布 .....	7
1.2.5 聚合反应的分类 .....	10
1.2.6 高分子的结构 .....	12
1.2.7 高分子性质的一般特点 .....	14
1.2.8 名词(术语) .....	15
1.3 例题 .....	15
1.4 习题与思考题 .....	32
<b>第 2 章 自由基聚合</b> .....	43
2.1 学习目的 .....	43
2.2 内容提要 .....	43
2.2.1 判断某种化合物能否进行聚合反应 .....	43
2.2.2 自由基聚合反应机理 .....	45
2.2.3 链引发反应 .....	47
2.2.4 自由基聚合反应速率 .....	50
2.2.5 聚合度和链转移反应 .....	52
2.2.6 阻聚和缓聚 .....	57
2.2.7 相对分子质量控制、分布及影响因素 .....	58
2.2.8 反应速率常数的测定和计算 .....	59
2.2.9 自由基聚合反应的特征 .....	60
2.2.10 可控/活性聚合 .....	60
2.2.11 名词(术语) .....	62
2.3 例题 .....	62
2.4 习题与思考题 .....	81

<b>第 3 章 自由基共聚合</b> .....	91
3.1 学习目的 .....	91
3.2 内容提要 .....	91
3.2.1 共聚物的类型及命名 .....	91
3.2.2 二元共聚物组成微分方程与竞聚率 .....	92
3.2.3 典型二元共聚物组成曲线 .....	92
3.2.4 共聚物组成与转化率的关系 .....	94
3.2.5 共聚物组成控制方法 .....	95
3.2.6 二元共聚物的序列结构 .....	95
3.2.7 竞聚率的测定 .....	96
3.2.8 单体活性与自由基活性 .....	96
3.2.9 $Q-e$ 方程的意义和用途 .....	97
3.2.10 共聚交联和互穿网络 .....	98
3.2.11 离子型共聚合 .....	98
3.2.12 名词(术语) .....	99
3.3 例题 .....	99
3.4 习题与思考题 .....	108
<b>第 4 章 离子聚合和配位聚合</b> .....	116
4.1 学习目的 .....	116
4.2 内容提要 .....	116
4.2.1 阳离子聚合反应、阴离子聚合反应的单体及引发剂类型 .....	116
4.2.2 离子聚合反应的引发体系及引发作用 .....	117
4.2.3 离子型聚合活性中心的四种离子形态、链增长方式及溶剂的选择 .....	120
4.2.4 阳离子链重排聚合、立构规整性聚合物 .....	121
4.2.5 阴离子聚合动力学、活性阴离子聚合、接近单分散聚合物和遥爪聚合物 .....	121
4.2.6 离子聚合反应溶剂、反离子和温度对聚合反应速率和聚合物规整性的影响 .....	123
4.2.7 阴离子型聚合中烷基锂的缔合作用 .....	123
4.2.8 离子型聚合的反应特征 .....	124
4.2.9 配位聚合的基本概念 .....	125
4.2.10 配位聚合引发剂 .....	127
4.2.11 丙烯配位聚合的历程 .....	128
4.2.12 乙烯配位聚合的历程 .....	128
4.2.13 极性单体的配位聚合 .....	129

4.2.14 共轭烯烃的配位聚合 .....	129
4.2.15 名词(术语) .....	129
4.3 例题 .....	129
4.4 习题与思考题 .....	144
<b>第5章 逐步聚合反应</b> .....	154
5.1 学习目的 .....	154
5.2 内容提要 .....	154
5.2.1 逐步聚合反应的基本概念 .....	154
5.2.2 线型缩聚反应平衡 .....	156
5.2.3 线型平衡缩聚反应动力学 .....	158
5.2.4 线型平衡缩聚反应的相对分子质量控制、分布及影响因素 .....	160
5.2.5 非线性逐步聚合反应 .....	163
5.2.6 名词(术语) .....	167
5.3 例题 .....	167
5.4 习题与思考题 .....	180
<b>第6章 聚合方法</b> .....	190
6.1 学习目的 .....	190
6.2 内容提要 .....	190
6.2.1 本体聚合 .....	190
6.2.2 溶液聚合 .....	191
6.2.3 悬浮聚合 .....	191
6.2.4 乳液聚合 .....	192
6.2.5 四种聚合方法的比较 .....	194
6.2.6 熔融缩聚 .....	195
6.2.7 溶液缩聚 .....	195
6.2.8 界面缩聚 .....	196
6.2.9 固相缩聚 .....	196
6.2.10 名词(术语) .....	197
6.3 例题 .....	197
6.4 习题与思考题 .....	205
<b>第7章 聚合物化学反应</b> .....	209
7.1 学习目的 .....	209
7.2 内容提要 .....	209
7.2.1 聚合物化学反应特点及影响因素 .....	209
7.2.2 聚合物的侧基反应 .....	210

7.2.3	聚合物的主链反应	212
7.2.4	聚合物的降解、分解和老化	216
7.2.5	功能高分子	219
7.2.6	名词(术语)	222
7.3	例题	222
7.4	习题与思考题	239
<b>第8章</b>	<b>考研模拟试题</b>	244
	考研模拟试题(一)(2003)	244
	考研模拟试题(二)(2001、2003)	246
	考研模拟试题(三)(2001)	247
	考研模拟试题(四)(1994~1998)	250
	考研模拟试题(五)(1994~1998)	251
	考研模拟试题(六)(2001~2003)	252
	考研模拟试题(七)(2002)	254
	考研模拟试题(八)(1996)	255
	考研模拟试题(九)(2005)	256
	考研模拟试题(十)(2005)	258
	考研模拟试题(十一)(1997、1999)	259
	考研模拟试题(十二)(1997、1999)	262
	考研模拟试题(十三)(2005)	263
	考研模拟试题(十四)(2003、2004)	264
	考研模拟试题(十五)(1999、2000)	265
	考研模拟试题(十六)(1999、2001)	268
	考研模拟试题(十七)(2000)	270
	考研模拟试题(十八)(2000、2001)	271
	考研模拟试题(十九)(2000)	272
	考研模拟试题(二十)(2002)	274
	考研模拟试题(二十一)(1999、2001)	276
	考研模拟试题(二十二)(2004)	278
	考研模拟试题(二十三)(2004)	279
	考研模拟试题(二十四)(2003、2004)	281
	考研模拟试题(二十五)(2001、2002)	282
	考研模拟试题(二十六)(1997、1999)	283
	考研模拟试题(二十七)(2003、2004)	284
	考研模拟试题(二十八)(2003、2004)	286

考研模拟试题(二十九)(2006,博士) .....	288
考研模拟试题(三十)(2003,博士) .....	291
考研模拟试题(三十一)(2004,博士) .....	291
习题参考答案 .....	293
考研模拟试题参考答案 .....	298
主要参考文献 .....	355
附录 .....	356
附录一 常见高聚物的名称、英文缩写、重复单元和单体 .....	356
附录二 某些聚合物的聚合极限温度 .....	359
附录三 常用引发剂分解速率常数、活化能及半衰期 .....	359
附录四 几种引发剂的链转移常数 $C_i$ 值 .....	361
附录五 几种溶剂(或调节剂)的链转移常数( $60^\circ\text{C}$ ) .....	362
附录六 在均聚反应中单体的链转移常数 $C_M$ 值 .....	362
附录七 自由基共聚反应中单体的竞聚率 .....	363
附录八 一些常见单体的 $Q$ 和 $e$ .....	363

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 学习目的

- (1) 掌握高分子化合物的定义及其特点。
- (2) 掌握大分子结构式和聚合反应方程式的书写规范。
- (3) 掌握高分子化合物的分类、命名方法及聚合反应的分类。
- (4) 熟悉相对分子质量及其多分散性。
- (5) 了解高分子化合物链结构的种类和特点。
- (6) 了解高分子化合物性质的一般特点。

## 1.2 内容提要

### 1.2.1 高分子定义、特点及基本概念

#### 1. 高分子定义

所谓高分子化合物(聚合物、高聚物),是指那些由众多原子或原子团主要以共价键结合而成的相对分子质量在 10 000 以上的化合物。相对分子质量低于 1000 的称为低分子。相对分子质量介于高分子和低分子之间的称为低聚物(oligomer, 又名齐聚物)。相对分子质量大于 1 000 000 的称为超高相对分子质量聚合物。

英文中“高分子”或“高分子化合物”主要有两个词,即 polymer 和 macromolecule。前者又可译作聚合物或高聚物,后者可译作大分子。前者通常是指有一定重复单元的合成产物,一般不包括天然高分子,而后者指相对分子质量很大的一类化合物,它包括天然高分子和合成高分子,也包括无一定重复单元的复杂大分子。

#### 2. 高分子特点

高分子化合物有五个基本特点:① 相对分子质量很大,一般在 10 000 以上,甚至更高。② 合成高分子化合物的化学组成比较简单,分子结构有规律性,即由许多相同的简单的结构单元通过共价键重复连接而成。③ 各种合成聚合物的分子形态是多种多样的。有长链线形聚合物、支链形聚合物、体形(交联)聚合物等,还有星形、梯形、环形等特殊类型的新型聚合物。④ 具有平均相对分子质量及多分散性,即高分子化合物是化学组成相同而相对分子质量不等、结构不同的同系聚合

物的混合物。⑤ 物性不同于低分子同系物。例如,高分子化合物具有高软化点、高强度、高弹性、其溶液和熔体的高黏度等性质。

### 3. 高分子基本概念

(1) 主链。构成高分子骨架结构,以化学键结合的原子集合。最常见的是碳链,偶尔有非碳原子杂入(如 O、S、N 等原子)。

(2) 侧链或侧基。连接在主链原子上的原子或原子集合,又称支链。支链可以较小,称为侧基;也可以较大,称为侧链(往往也是由某种单体聚合而成)。

(3) 单体(monomer)。通常将生成高分子的那些低分子原料称为单体。

(4) 重复结构单元(重复单元、链节)(repeating unit)。大分子链上化学组成和结构均可重复的最小单位,在分子物理中也称为“链节”。

(5) 结构单元(structural unit)。由一种单体分子通过聚合反应而进入聚合物重复单元的那一部分。

(6) 单体单元(monomeric unit)。与单体的化学组成完全相同、只是化学结构不同的结构单元。

(7) 聚合度(degree of polymerization)。聚合物分子中,所含重复结构单元数目叫聚合度。聚合度常用符号  $\overline{DP}$  表示。

## 1.2.2 大分子结构式与聚合反应方程式的书写规范

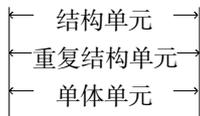
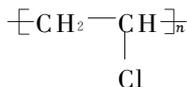
正确书写聚合物大分子结构式的规范和注意点:

(1) 将线形大分子主链上化学组成和结构都完全相同、可重复的最小部分作为“重复结构单元”写在方括号内,方括号右下角写出英文字母“ $n$ ”或“ $m$ ”等表示一个大分子所含重复单元的数目,最后写出聚合物的“端基”或者加“ $\sim$ ”或“ $-$ ”线表示端基不确定。

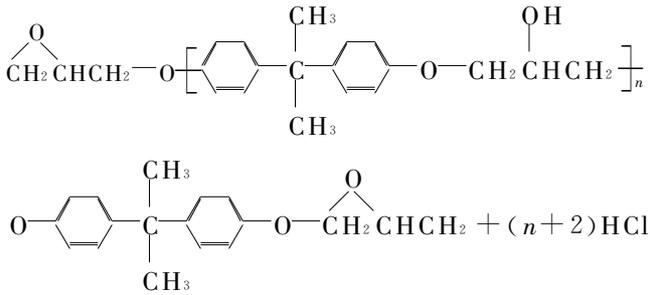
(2) 重复结构单元和结构单元的分取必须遵守相应的有机化学反应规则。

(3) 具有三维交联网络结构的体形聚合物由于失去相对分子质量和聚合度的意义,所以通常只需写出能够代表聚合物结构的最小部分,而不必写出代表重复结构单元的方括号、脚标和端基,只需写出“ $\sim$ ”表示聚合物“分子”结构的连接部分。

例如,聚氯乙烯(PVC)结构式

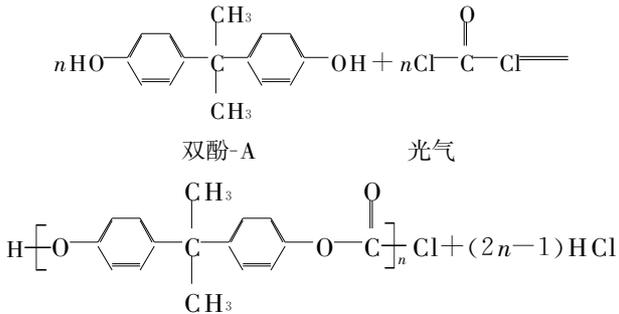






双酚-A 型环氧树脂

## (6) 聚碳酸酯



## 1.2.3 高分子化合物的分类及命名

## 1. 高分子化合物的分类

高分子化合物具有八种分类方法：① 主链结构；② 用途；③ 来源；④ 分子的形状；⑤ 单体组成；⑥ 聚合反应类型；⑦ 热行为；⑧ 相对分子质量。最常见的分类方法是按高分子主链结构分类和按用途分类。

(1) 按高分子主链结构分类。可分为：① 碳链高分子(carbon chain polymer)，主链完全由碳原子组成；② 杂链高分子(hetero chain polymer)，主链除碳原子外，还含 O、N、S 等杂原子；③ 有机元素高分子(elementary organic polymer)，主链上没有碳原子，如硅橡胶；④ 无机高分子，主链上完全没有碳原子，如聚二硫化硅。

(2) 按用途分类。可分为：塑料、橡胶(弹性体)、纤维三大类，如果再加上涂料、黏合剂和功能高分子则有六大类。

(3) 按来源分类。可分为：天然高分子、合成高分子、半天然高分子(改性的天然高分子)。

(4) 按分子的形状分类。可分为：线形高分子(linear polymer)、支化高分子(branched polymer)、交联(或称网状)高分子(three-dimensional network polymer)。

(5) 按单体组成分类。可分为:均聚物(homopolymer)、共聚物(copolymer)、高分子共混物(又称高分子合金)(polyblend 或 blend)。

(6) 按聚合反应类型分类。可分为:缩聚物(condensation polymer)、加聚物(addition polymer)。

(7) 按热行为分类。可分为:热塑性聚合物(thermoplastic)、热固性聚合物(thermosetting polymer)。

(8) 按相对分子质量。可分为:高聚物、低聚物、齐聚物、预聚物。

## 2. 高分子化合物的命名

高分子化合物命名时应该严格遵循两个原则:第一,要表明聚合物结构特征;第二,要反映聚合物与原料单体的联系。

常用的有五种命名法,其中前四种命名法为通俗命名法(或称习惯命名法)。

(1) “聚”+“单体名称”命名法。“聚”+“单体名称”命名法限于加聚物,如聚氯乙烯、聚乙烯等。注意聚乙烯醇中的“乙烯醇”只是假想的单体。

(2) “单体名称”+“共聚物”命名法。“单体名称”+“共聚物”命名法限于加聚共聚物,如苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物。

(3) 单体简称+聚合物用途或物性类别命名法。单体简称+聚合物用途或物性类别命名法限于加聚物和缩聚物,如苯乙烯树脂或聚苯乙烯树脂、酚醛树脂、丁苯橡胶、氯丁橡胶、涤纶、腈纶、尼龙-610(碳原子数的排列顺序是按照“胺前酸后”的次序)等。

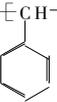
(4) 化学结构类别命名法。如聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚碳酸酯。

(5) IUPAC 系统命名法。以重复单元为基础的系统命名法。首先确定重复单元结构,再排好重复单元中次级单元(subunit)的顺序,再给重复单元命名,最后在重复单元前加一“聚”字(表 1-1)。

表 1-1 常见聚合物的俗名和 IUPAC 系统命名

编号	结构式	俗名	IUPAC 系统命名
1	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	聚乙烯 polyethylene	聚(甲撑) poly(methylene)
2	$\begin{array}{c} \left[ \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚丙烯 polypropylene	聚(丙烯) poly(propylene)
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \left[ \text{C} - \text{CH}_2 \right]_n \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚异丁烯 polyisobutylene	聚(1,1-二甲乙撑) poly(1,1-dimethylethylene)

续表

编 号	结 构 式	习 惯 命 名	IUPAC 系统命名
4	$\text{[-CH=CHCHCH}_2\text{]}_n$	聚丁二烯 polybutadiene	聚(1-丁烯撑) poly(1-butenylene)
5	$\text{[-C=CHCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n$   CH <sub>3</sub>	聚异戊二烯 polyisoprene	聚(1-甲基-1-丁烯撑) poly(1-methyl-1-butenylene)
6	$\text{[-CH-CH}_2\text{]}_n$ 	聚苯乙烯 polyisoprene	聚(1-苯基乙撑) poly(1-phenylethylene)
7	$\text{[-CH-CH}_2\text{]}_n$   CN	聚丙烯腈 polyacrylonitril	聚(1-氰基乙撑) poly(1-cyano ethylene)
8	$\text{[-CH-CH}_2\text{]}_n$   OH	聚乙烯醇 poly(vinyl alcohol)	聚(1-羟基乙撑) poly(1-hydroxy ethylene)
9	$\text{[-CH-CH}_2\text{]}_n$   OCOCH <sub>3</sub>	聚醋酸乙烯酯 poly(vinyl acetate)	聚(1-乙酰氧基乙撑) poly(1-acetoxy ethylene)
10	$\text{[-CH-CH}_2\text{]}_n$   Cl	聚氯乙烯 poly(vinyl chloride)	聚(1-氯代乙撑) poly(1-chloro ethylene)
11	$\text{[-CF}_2\text{-CH}_2\text{]}_n$	聚偏氟乙烯 poly(vinylidene fluoride)	聚(1,1-二氟甲撑) poly(difluoro methylene)
12	$\text{[-CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n$	聚四氟乙烯 poly(tetrafluoro ethylene)	聚(二氟甲撑) poly(difluoro methylene)
13	$\text{[-}\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}\text{-CH}_2\text{]}_n$	聚乙烯醇缩丁醛 poly(vinyl butyral)	聚[(2-丙基-1,3-二氧六环-4,6-二基)甲撑] poly [(2-propyl-1,3-dioxane-4,6-diyl)-methylene]
14	$\text{[-}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C-CH}_2 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}\text{]}_n$	聚甲基丙烯酸甲酯 poly(methyl methacrylate)	聚[1-甲氧羰基-1-甲基乙撑] poly [1-(methoxy carbonyl)-1-methyl-ethylene]
15	$\text{[-O-CH}_2\text{]}_n$	聚甲醛 polyformaldehyde	聚(氧甲撑) poly(oxy methylene)
16	$\text{[-OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n$	聚环氧乙烷 poly(ethylene oxide)	聚(氧乙撑) poly(oxy ethylene)
17	$\text{[-O-}\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}\text{]}_n$	聚苯氧 poly(phenylene oxide)	聚(氧-1,4-苯撑) poly(oxy-1,4-phenylene)
18	$\text{[-OCH}_2\text{CH}_2\text{OC(=O)-}\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}\text{-C(=O)-]}_n$	聚对苯二甲酸乙二醇酯 poly(ethylene terephthalate)	聚(氧乙撑对苯二甲酰) poly(oxy ethylene oxy terephthaloyl)

续表

编 号	结 构 式	习 惯 命 名	IUPAC 系统命名
19	$\left[ \text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{CO} \right]_n$	聚己二酰己二胺 poly(hexamethylene adipamide)	聚(亚胺基六亚甲基亚胺基二酰) poly(imino hexamethylene imino adipoyl)
20	$\left[ \text{NHCO}(\text{CH}_2)_5 \right]_n$	聚己内酰胺 poly( $\epsilon$ -caprolactam)	聚[亚胺基(1-氧代六亚甲基)] poly[imino-(1-oxo hexamethylene)]

### 1.2.4 相对分子质量、聚合度及相对分子质量分布

#### 1. 相对分子质量

平均相对分子质量:相对于一般低分子化合物都具有确定的相对分子质量而言,一般合成聚合物都不是由具有相同相对分子质量的大分子组成,而是由许多相对分子质量大小不等的同系物分子组成的混合物。因此,高分子化合物的相对分子质量只是这些同系物相对分子质量的统计平均值,规定用 $\overline{M}_n$ 表示。

假定在某一高分子试样中含有若干种相对分子质量不相等的分子,该试样的总质量为  $w$ ,总物质的量为  $n$ ,种类数用  $i$  表示,第  $i$  种分子的相对分子质量为  $M_i$ ,物质的量为  $n_i$ ,质量为  $w_i$ ,在整个试样中的质量分数为  $W_i$ ,摩尔分数为  $N_i$ ,则这些量之间存在下列关系(注意:区别英文符号大写与小写的不同含义,有的书上则以黑体加以区别):

$$\sum_i n_i = n; \sum_i w_i = w; \frac{n_i}{n} = N_i; \frac{w_i}{w} = W_i; \sum_i N_i = 1; \sum_i W_i = 1; w_i = n_i M_i$$

常用的平均相对分子质量有:以数量为统计权重的数均相对分子质量(number-average molecular weight),定义为

$$\overline{M}_n = \frac{w}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i$$

以质量为统计权重的重均相对分子质量(weight-average molecular weight),定义为

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \sum_i W_i M_i$$

重均相对分子质量并无明确的物理含义,但是它能够提示这样一个事实:聚合物中所含相对分子质量更大的那些分子对于聚合物某些物理性能(如溶液黏度、渗

透压等)的贡献率将大得多。

按照上述两种相对分子质量的定义和相互关系,可以推导出更为实用的关系式:

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_i \left( \frac{w_i}{\sum_i w_i} \cdot \frac{1}{M_i} \right)}$$

以  $Z$  值为统计权重的  $Z$  均相对分子质量( $Z$ -average molecular weight),  $z_i$  定义为  $w_i M_i$ , 则  $Z$  均相对分子质量的定义为

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i z_i M_i}{\sum_i z_i} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}$$

用黏度法测得稀溶液的平均相对分子质量为黏均相对分子质量(viscosity-average molecular weight), 定义为

$$\bar{M}_v = \left( \sum_i W_i M_i^a \right)^{1/a}$$

这里的  $a$  是指  $[\eta] = K M^a$  公式中的指数。

$Z$  均相对分子质量和黏均相对分子质量均无明确物理意义。

下面将最重要的数均和重均相对分子质量的一些变换的形式归纳如下:

根据定义式, 很容易证明

$$\text{当 } a = 1 \text{ 时} \quad \bar{M}_v = \sum_i W_i M_i = \bar{M}_w$$

$$\text{当 } a = -1 \text{ 时} \quad \bar{M}_v = \frac{1}{\sum_i \frac{W_i}{M_i}} = \bar{M}_n$$

数均相对分子质量、重均相对分子质量、 $Z$  均相对分子质量的统计意义还可以分别理解为线均相对分子质量、面均相对分子质量和体均相对分子质量(即一维的统计平均、二维的统计平均、三维的统计平均)。

对于多分散试样,  $\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ ; 对于单分散试样,  $\bar{M}_z = \bar{M}_w = \bar{M}_v = \bar{M}_n$  (只有极少数像 DNA、蛋白质等生物高分子才是单分散的)。

一般情况下, 除非特别说明, 否则所谓“相对分子质量”是指数均相对分子质量。

## 2. 聚合度

聚合度  $\overline{DP}$ : 聚合物大分子链上所含重复单元数目的平均值, 即聚合物结构式中中方括号右下角标  $n$ 。

聚合度  $\overline{DP}$  与相对分子质量的关系为

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

式中:  $M$  为重复单元的相对分子质量。由于聚合物的相对分子质量很大, 所以在

作定量计算时端基可以忽略不计。

聚合度和相对分子质量都只具有统计平均的意义。

由于共聚物和混缩聚合物的重复单元由两个或两个以上结构单元组成,如果采用聚合度 $\overline{DP}$ 往往会带来计算上的不便,因此,大部分情况下,将聚合度定义为每个大分子链所含结构单元数目的平均值,通常以 $\overline{X}_n$ 表示。

聚合度 $\overline{X}_n$ 与相对分子质量的关系为

$$\overline{M}_n = \overline{X}_n \cdot \overline{M}_0$$

式中: $\overline{M}_0$ 为结构单元的平均相对分子质量。

特别强调:聚合度的计算最好以结构单元数目而不以重复单元数目为基准,即通常采用的是 $\overline{X}_n$ 表示聚合度。

重均聚合度:以重均相对分子质量除以结构单元的相对分子质量所得到的数值。事实上,重均聚合度无特别物理含义。

一般情况下,除非特别说明,否则所谓“聚合度”是指数均聚合度。

### 3. 相对分子质量分布(molecular weight distribution, MED)

平均相对分子质量不足以表征聚合物分子的大小,因为它无法明确多分散的程度。

多分散性的定义:聚合物通常是由一系列相对分子质量不等的大分子同系物组成的混合物,用以表达聚合物的相对分子质量大小并不相等,专业术语叫做“相对分子质量的多分散性”。

多分散性有三种表示法:① 多分散系数;② 分级曲线;③ 分布函数。

#### 1) 多分散系数

多分散系数(也称为分散指数、分布指数、分散度)(heterodisperse index, HI):重均相对分子质量与数均相对分子质量的比值, $d = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ (或 $\overline{M}_z / \overline{M}_w$ ),其数值大小表征聚合物相对分子质量大小悬殊的程度。对于单分散性聚合物(monodisperse polymer), $d=1$ 。

表 1-2 比较了不同类型高分子的多分散性。

表 1-2 合成高聚物中  $d$  的典型区间

高 聚 物	$d$
阴离子聚合“活性”聚合物	1.01~1.05
加成聚合物(双基终止)	1.5
加成聚合物(歧化终止)或缩聚物	2.0
高转化率烯类聚合物	2~5
存在自动加速过程的自由基聚合物	5~10
配位聚合物	8~30
支化聚合物	20~50

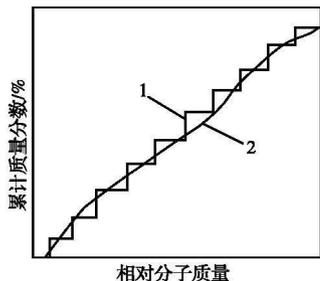


图 1-1 相对分子质量分级曲线

1—累计质量阶梯曲线；2—累计质量分数

## 2) 分级曲线

利用相对分子质量大小不同的聚合物同系物溶解性能的差异,可将聚合物试样分成若干个相对分子质量递增或递减的“级分”,用每个“级分”的质量分数对相对分子质量作图即得到相对分子质量分级曲线(图 1-1)。

## 3) 分布函数

多分散系数等参数只是对多分散性的粗略描述,更仔细和全面的描述还需要研究相对分子质量分布。相对分子质量分布是指聚合物试样中各个级分的含量和相对分子质量的关系。

高聚物的级分分数可达成千上万,每个级分最小只差一个结构单元,因而可用连续曲线来表示分布。图 1-2 是聚合物的 Flory 相对分子质量微分质量分布函数曲线。图中标出了数均相对分子质量、重均相对分子质量、Z 均相对分子质量、黏均相对分子质量在曲线中的相对位置。注意微分质量分布曲线是不对称的。

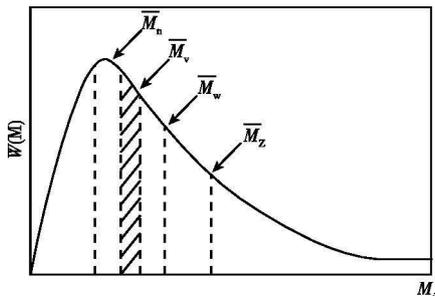


图 1-2 聚合物的相对分子质量微分质量分布函数曲线

相对分子质量分布对聚合物的性质有重要影响。由于相对分子质量对聚合物性能的影响常存在一个临界相对分子质量,超过它后影响不大,因而相对分子质量分布越宽,相当于相对分子质量影响效果越小(相对分子质量高的部分可忽略其影响)。

## 1.2.5 聚合反应的分类

### 1. 按照聚合反应过程中有无小分子生成进行分类

Carothers 分类法:缩聚反应和加聚反应。

#### 1) 缩聚反应

缩聚反应(condensation polymerization)是数目众多的单体连续、重复进行的多步缩合反应过程。单体在形成缩聚物的同时,均伴随着小分子的生成。缩聚物

通常都为杂链聚合物。

## 2) 加聚反应

加聚反应(addition polymerization)是数目众多的含不饱和键的单体(多为烯烃)进行的连续、多步的加成反应过程。加聚反应过程中无小分子化合物生成。加聚物一般都是碳链聚合物。

Carothers 分类法有一定的局限。

## 2. 按照聚合反应机理进行分类

Flory 分类法:逐步聚合和连锁聚合。

### 1) 逐步聚合

逐步聚合(step-reaction polymerization)反应中单体转变成聚合物的反应是逐步进行的。主要包括两大类:第一类是逐步缩合聚合反应,简称为缩聚反应,如聚酯、聚酰胺等的合成反应,这类缩聚反应伴有小分子副产物的生成;第二类是逐步加成聚合反应,如聚氨酯、环氧树脂等的合成反应以及己内酰胺的开环聚合反应等,这类聚合反应一般没有小分子生成。

逐步聚合反应的相对分子质量增长缓慢(图 1-3 中 a)。逐步聚合反应初期单体生成低聚物的速率相当快,所以逐步聚合反应转化率的增长非常迅速(图 1-4 中 a)。

### 2) 连锁聚合

连锁聚合(chain-reaction polymerization)反应中单体转变成聚合物的反应以连锁方式进行。按照引发单体进行聚合反应活性中心的不同,连锁聚合反应可以分为自由基型聚合反应和离子型聚合反应两大类。离子型聚合反应可以再分为阴离子聚合反应、阳离子聚合反应和配位聚合反应等。

一个具体的连锁聚合反应物大分子的相对分子质量增长几乎是瞬时的,所以,连锁聚合反应产物的相对分子质量增长快速(图 1-3b)。另一方面,连锁聚合反应的转化率平稳增长(图 1-4 中 b)。

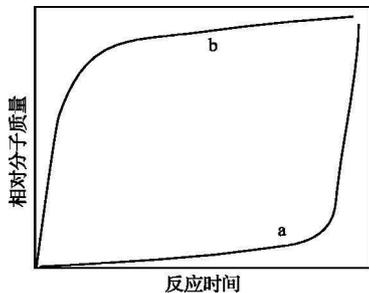


图 1-3 相对分子质量与反应时间的关系

a—逐步聚合;b—连锁聚合

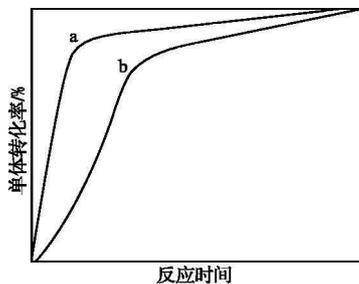


图 1-4 转化率与反应时间的关系

a—逐步聚合;b—连锁聚合

活性阴离子聚合的特征是快引发、慢增长、无终止,结果,相对分子质量随转化率而线性增加,如图 1-5 所示。

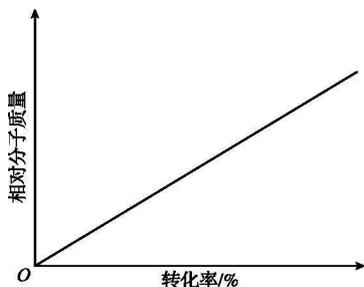


图 1-5 活性阴离子聚合的相对分子质量与转化率关系

表 1-3 列出了两类聚合反应的特点比较。

表 1-3 两类聚合反应的特点比较

比较内容	逐步聚合反应	连锁聚合反应
单体主要类型	双官能团化合物、多官能团化合物	烯烃、共轭二烯烃等
涉及反应种类	多种多样(包括酯化、酰胺化、醚化等)	相对单一(主要是烯烃加成反应)
具体反应过程	比较单一	链引发、增长、终止三基元反应
反应热力学	一般属可逆平衡反应	一般属不可逆、非平衡反应
反应动力学	聚合速率平稳	引发、增长、终止速率明显不同
中间产物	稳定存在	不稳定
副反应	裂解、交换、环化、分解	向单体、引发剂、溶剂、大分子、链转移
转化率增长	快速	平稳,自由基聚合有自动加速过程
相对分子质量增长	缓慢(测定时含单体)	快速(测定时不含单体)
产物再聚合能力	一般有	一般无
相对分子质量	较低	较高
相对分子质量分布	较窄	较宽

## 1.2.6 高分子的结构

与低分子相比,高分子化合物的主要结构特点是:① 相对分子质量大,相对分子质量往往存在着分布;② 分子间相互作用力大,分子链有柔顺性;③ 晶态有序性较差,但非晶态却具有一定的有序性。

高分子的结构非常复杂,整个高分子结构由不同层次所组成,可分为三个主要结构层次(表 1-4)。

表 1-4 高分子的结构层次及其研究内容

名 称	内 容	备 注	
链 结 构	一级结构 (近程结构)	结构单元的化学组成, 链接方式, 构型(旋光异构, 几何异构), 几何形状(线形, 支化, 网状等), 共聚物的结构	指单个大分子与基本结构单元有关的结构
	二级结构 (远程结构)	构象(高分子链的形状), 相对分子质量及其分布	指由若干重复单元组成的链段的排列形状
	三级结构(聚集态结构、聚态结构、超分子结构)	晶态, 非晶态, 取向态, 液晶态, 织态	指在单个大分子二级结构的基础上, 许多这样的大分子聚集在一起而成的聚合物材料的结构

### 1. 高分子链的近程结构

链接结构是指结构单元在分子链的连接方式不同而引起的异构体(主要对加聚产物而言, 缩聚产物的链接方式一般是明确的)。聚 $\alpha$ -烯烃的链接方式有头-尾链接(一般以此种方式为主)和头-头(或称尾-尾)链接两类。例如, 聚二烯烃的链接结构有1,4-加成、1,2-加成或3,4-加成, 聚丁二烯只有1,4-加成和1,2-加成两种, 而聚异戊二烯则三种都有。(注意: 1,2-加成物或3,4-加成物相当于聚 $\alpha$ -烯烃, 因而还有不同的链接结构和旋光异构)

1,4-加成的聚二烯烃由于内双键上的基团排列方式不同而又分为顺式和反式两种构型, 称为几何异构。顺式聚二烯烃重复周期长, 不易结晶, 弹性好, 是很好的橡胶; 反之, 反式聚二烯烃重复周期短, 易结晶, 不宜用作橡胶。

聚 $\alpha$ -烯烃的结构单元存在不对称碳原子, 每个链节都有*d*和*l*两种旋光异构体, 它们在分子链中有三种链接方式(三种旋光异构体): 全同立构(isotactic, 缩写为*i*); 间同立构(syndiotactic, 缩写为*s*); 无规立构(atactic, 缩写为*a*)。

全同立构高聚物和间同立构高聚物合称“等规高聚物”, 等规异构体所占的百分数称等规度。由于内消旋和外消旋作用, 等规高聚物没有旋光性。等规度越高越易结晶, 也具有较高的强度。

上述几何异构和旋光异构都是高分子链的构型问题, 构型是分子中由化学键所固定的几何排列, 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。单链内旋转不能改变构型。

高分子的几何形状主要有线形、支化和网状(交联)三类。线形高分子可溶(解)、可熔(融), 网状高分子不溶、不熔, 支化高分子处于两者的中间状态, 能否溶、熔取决于支化程度。交联度或支化度通常用单位体积中交联点(或支化点)的数目或相邻交联点(或支化点)之间的链的平均相对分子质量来表示。聚乙烯的结构与性能的关系典型地说明了支化对性能的影响(表 1-5)。

表 1-5 聚乙烯的结构与性能

名称	缩写	链结构	相对密度	结晶度/%	熔点/°C	主要用途
高压聚乙烯 (低密度聚乙烯)	HPPE (LDPE)	支化	0.91~0.94	60~70	105	薄膜(较软)
低压聚乙烯 (高密度聚乙烯)	LPPE (HDPE)	线形	0.95~0.97	95	135	硬管材(较硬)

共聚物(copolymer)根据单体的连接方式分为四类:

无规(random)共聚                    ~ ~ A A B A B A A B B A B   ~ ~

嵌段(block)共聚                    ~ ~ A A A A A B B B B B B A A A A ~ ~

交替(alternate)共聚                ~ ~ A B A B A B A B A B ~ ~

接枝(graft)共聚                    ~ ~ A A A A A A A A A A A A A A ~ ~

B    B

B    B

B    B

B

共聚物的命名原则是将两单体名称以短划相连,前面冠以“聚”字,例如,聚丁二烯-苯乙烯,或称丁二烯-苯乙烯共聚物。国际命名法中在两单体之间插入-co-, -alt-, -b-, -g-, 以区别无规、交替、嵌段和接枝。共聚的目的是改善高分子材料的性能,因而共聚物常兼有几种均聚物的优点,典型的如 ABS。共聚破坏了结晶能力,乙烯和丙烯的无规共聚物(聚乙烯-co-丙烯)成为弹性体(称为乙丙橡胶)。

## 2. 高分子链结构的远程结构

由于单键能够内旋转,高分子链在空间会存在数不胜数的不同形态(又称内旋转异构体),称为构象。总的来说,高分子链有五种构象:无规线团、伸直链、折叠链、锯齿链和螺旋链。高分子链的构象数越多,链的柔顺性越大。

### 1.2.7 高分子性质的一般特点

#### 1. 力学性质

高分子的性质变化范围很大,从软的橡胶状到硬的金属状,有很好的强度、断裂伸长率、弹性、硬度、耐磨性等力学性质。高分子的相对密度小(0.91~2.3),因而其比强度可与金属匹敌。

#### 2. 热学性质

高分子分为热塑性和热固性两类:① 热塑性高分子加热时在某个温度下软化

(或溶解)、流动,冷却后成型;② 热固性高分子加热时固化或结成网状结构而成型。

高分子没有气相。

### 3. 溶解性

高分子溶解得都很慢。高分子溶解的第一步是溶胀,即,体积较小的溶剂分子先扩散进入高分子中使之胀大。如果是线形高分子,溶胀会逐渐变为溶解;如果是交联高分子,只能达到溶胀平衡而不溶解。

高分子的溶解性与相对分子质量、结晶性、支化或交联结构等的关系是:相对分子质量越高,溶解越难;结晶度越高,溶解越难;支化或交联程度越高,溶解越难。

## 1.2.8 名词(术语)

高分子化合物(聚合物、高聚物),低聚物(齐聚物),超高相对分子质量聚合物,主链,侧链,侧基,单体,重复结构单元(重复单元、链节),单体单元,平均聚合度,平均相对分子质量,多分散性,多分散系数(分散指数、分布指数、分散度),缩聚反应,加聚反应,逐步聚合,连锁聚合,键接结构,几何异构,旋光异构,等规度,构型,构象,共聚物,共混物。

## 1.3 例 题

**【例 1-1】** 说出获得诺贝尔奖的高分子科学家的名字和他们的主要贡献。

**解** (1) 史道丁格(Staudinger)建立了高分子学说,1953年获诺贝尔化学奖。

(2) 齐格勒(Ziegler)和纳塔(Natta)发明了新的催化剂,使乙烯低压聚合制备高密度聚乙烯和丙烯定向聚合制备全同聚丙烯实现工业化。1963年他们分享了当年的诺贝尔化学奖。

(3) 弗洛里(Flory)在缩聚反应理论、高分子溶液的统计热力学和高分子链的构象统计等方面做出了一系列杰出的贡献,进一步完善了高分子学说。1974年获诺贝尔化学奖。

(4) 德热纳(de Gennes)把现代凝聚态物理学的新概念如软物质、标度律、复杂流体、分形、魔梯、图样动力学、临界动力学等嫁接到高分子科学的研究中来。他的这些概念丰富了高分子学说。1991年获诺贝尔物理奖。

(5) 黑格尔(Heeger)、马克迪尔米德(MacDiarmid)和白川英树(Shirakawa)在导电高分子方面做出了特殊贡献。2000年获诺贝尔化学奖。

**【例 1-2】** 用简洁的语言说明下列术语:(1) 高分子;(2) 链节;(3) 聚合度;(4) 多分散性;(5) 网状结构;(6) 共聚物。

**解** (1) 高分子:通常将相对分子质量高于1万的化合物称为高分子。狭义的高分子指有一定重复单元的合成产物,广义的高分子包括天然大分子和无一定重复单元的复杂大分子。

(2) 链节:又叫结构重复单元,是高分子中重复出现的那部分。

(3) 聚合度:聚合物分子中,单体单元的数目叫聚合度。

(4) 多分散性:除了少数天然高分子(如蛋白质、DNA等)外,高分子化合物的相对分子质量是不均一的,实际上是一系列同系物的混合物,这种性质称为多分散性。

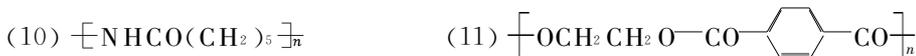
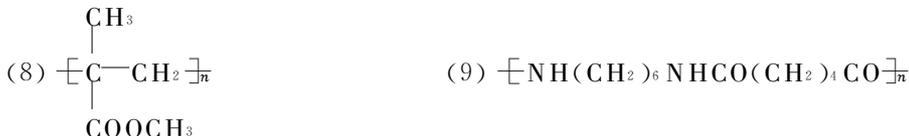
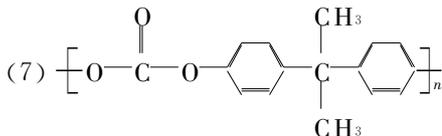
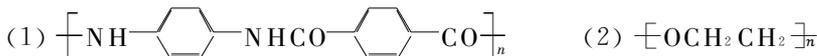
(5) 网状结构:指高分子链通过支链联结起来成为了一个三维空间网状大分子。网状结构的高分子不溶解也不熔融,当交联度不大时只能在溶剂中溶胀。

(6) 共聚物:由两种以上单体反应而成的高分子称为共聚物。

**【例 1-3】** 下列产品中哪些属于聚合物?(1)水;(2)羊毛;(3)肉;(4)棉花;(5)橡胶轮胎;(6)涂料。

**解** (2),(3),(4),(5)和(6)。

**【例 1-4】** 用 IUPAC 系统命名法命名以下聚合物。



**解** (1) 聚(亚胺基苯基亚胺基苯二酰)

(2) 聚(氧乙撑)

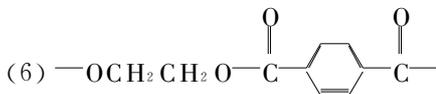
(3) 聚[1-(乙氧基羰基)-1-甲基乙撑]

- (4) 聚(1-羟基乙撑)  
 (5) 聚(1-氯-1-丁烯撑)  
 (6) 聚(1-丁烯撑)  
 (7) 聚(氧羰基氧-1,4-苯基异亚丙基-1,4-苯基)  
 (8) 聚[1-(甲氧基羰基)-1-甲基乙撑]  
 (9) 聚(亚胺基六亚甲基亚胺基己二酰)  
 (10) 聚[亚胺基(1-氧代六亚甲基)]  
 (11) 聚(氧乙撑对苯二甲酰)

**【例 1-5】** 写出下列高分子的重复单元的结构式:(1) PE;(2) PS;(3) PVC;  
 (4) POM;(5) 尼龙;(6) 涤纶。



(5)  $\text{—NH(CH}_2)_6\text{NHCO(CH}_2)_4\text{CO—}$  (注:以尼龙-66 为例)



**【例 1-6】** 什么是三大合成材料? 写出三大合成材料中各主要品种的名称、单体聚合的反应式,并指出它们分别属于连锁聚合还是逐步聚合。

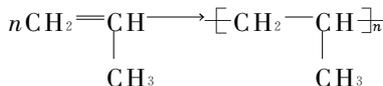
解 三大合成材料是指塑料、合成纤维和合成橡胶。

塑料的主要品种有:聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和 ABS。

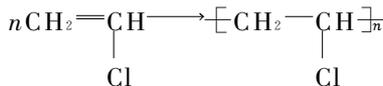
聚乙烯:



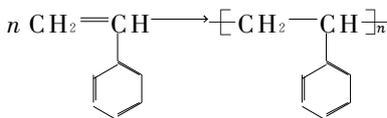
聚丙烯:



聚氯乙烯:



聚苯乙烯:



ABS 是丙烯腈(A)、丁二烯(B)和苯乙烯(S)三种单体共聚组成的热塑性塑料。一般 ABS 中 A、B、S 三成分比例为:20%~30%、20%~30%、40%~60%。ABS 的合成方法有:

(1) 接枝共聚法。先用丁二烯和苯乙烯制成丁苯胶乳,然后加入丙烯腈和苯乙烯使之接枝共聚(不排除有均聚),接枝点在丁苯胶的双键以及与苯基相连的碳原子的  $\alpha$ -H 上。

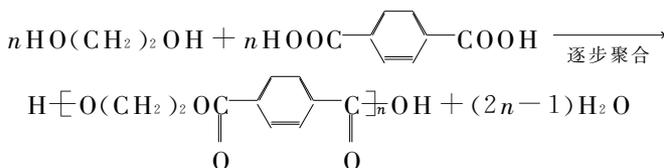
(2) 混炼法。用乳液聚合的方法分别制得 AS 树脂和 BA(丁腈胶),然后机械混炼。

(3) 接枝混炼法。将上述接枝共聚法得到的 ABS 胶乳与 AS 共聚胶乳混合,再凝结、水洗、干燥、机械混炼。

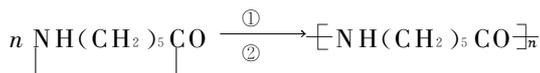
上述聚合反应均属连锁聚合反应。

合成纤维的主要品种有:涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、锦纶(尼龙-6 和尼龙-66)和腈纶(聚丙烯腈)。

涤纶:



尼龙-6:



用水作引发剂属于逐步聚合。用碱作引发剂属于连锁聚合。

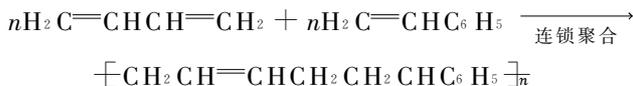
尼龙-66:



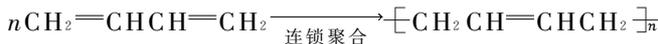
实际上腈纶常是丙烯腈与少量其他单体(丙烯酸甲酯、衣康酸等)共聚的产物,属连锁聚合。

合成橡胶主要品种有:丁苯橡胶和顺丁橡胶。

丁苯橡胶:

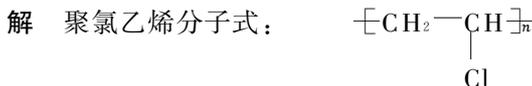


顺丁橡胶:

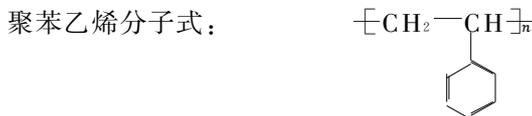


**【例 1-7】** 写出聚氯乙烯( $\bar{M}_n = 50\,000 \sim 150\,000$ )、聚苯乙烯( $\bar{M}_n = 100\,000 \sim$

300 000)、涤纶( $\bar{M}_n=18\ 000\sim 23\ 000$ )、尼龙-66( $\bar{M}_n=12\ 000\sim 18\ 000$ )、聚丁二烯( $\bar{M}_n=250\ 000\sim 300\ 000$ )和天然橡胶( $\bar{M}_n=200\ 000\sim 400\ 000$ )的分子式,根据所列相对分子质量,计算聚合度。根据这六种聚合物的相对分子质量和聚合度,试认识塑料、橡胶、和纤维的差别。



$$\text{聚合度} = (50\ 000 \sim 150\ 000) / 62.5 = 800 \sim 2400$$



$$\text{聚合度} = (100\ 000 \sim 300\ 000) / 104 = 961 \sim 2885$$



$$\text{聚合度} = (18\ 000 \sim 23\ 000) / 192 = 94 \sim 120$$



$$\text{聚合度} = (12\ 000 \sim 18\ 000) / 226 = 53 \sim 80$$



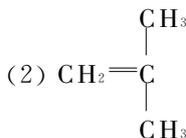
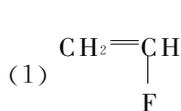
$$\text{聚合度} = (250\ 000 \sim 300\ 000) / 54 = 4630 \sim 5556$$



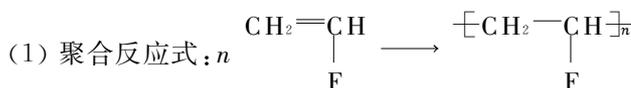
$$\text{聚合度} = (200\ 000 \sim 400\ 000) / 68 = 2941 \sim 5882$$

从聚合度分析,纤维的聚合度最小,塑料的聚合度居中,橡胶的聚合度最大。

**【例 1-8】** 写出下列单体的聚合反应式,以及单体、聚合物的名称。

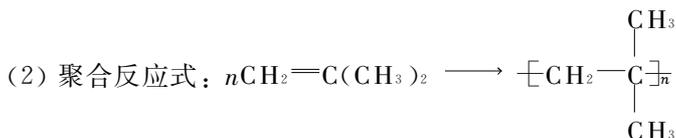


解



单体名称: 氟乙烯

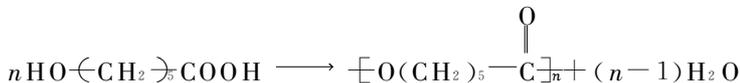
聚合物名称: 聚氟乙烯



单体名称: 异丁烯

聚合物名称: 聚异丁烯

(3) 聚合反应式:



单体名称: 6-羟基己酸

聚合物名称: 聚己(内)酯



单体名称: 1,3-环氧丙烷

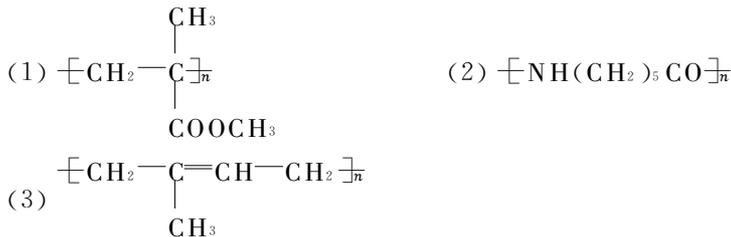
聚合物名称: 聚亚丙基醚

**【例 1-9】** 说出具有下列重复单元的一种聚合物的名称:

- (1) 亚乙基—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—;
- (2) 苯酚和甲醛缩合后的单元;
- (3) 氨基酸缩合后的单元。

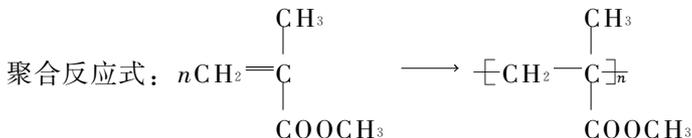
**解** (1) 聚乙烯;(2) 酚醛树脂;(3) 尼龙。

**【例 1-10】** 写出聚合物的名称,单体名称和聚合反应式。指出属于加聚还是缩聚,是连锁聚合还是逐步聚合。



**解** (1) 聚合物名称: 聚甲基丙烯酸甲酯

单体名称: 甲基丙烯酸甲酯



该反应属于加聚,是连锁聚合

(2) 聚合物名称:聚己内酰胺(尼龙-6)

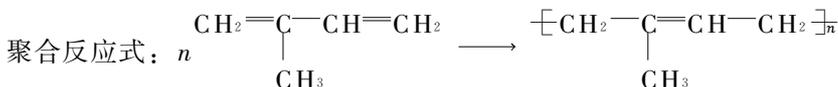
单体名称:己内酰胺



该反应用水为引发剂时,属于缩聚,是逐步聚合;用碱作催化剂时,属于开环聚合,是连锁聚合

(3) 聚合物名称:聚异戊二烯(天然橡胶)

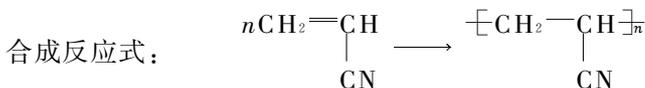
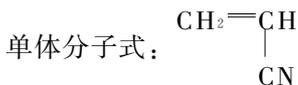
单体名称:异戊二烯



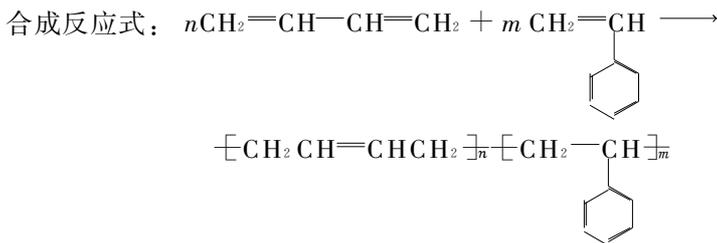
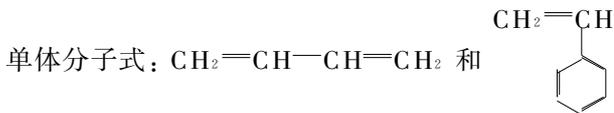
该反应属于加聚,是连锁聚合

**【例 1-11】** 写出下列聚合物的单体分子式和合成反应式:聚丙烯腈,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。

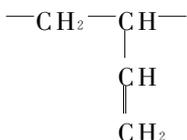
**解** 聚丙烯腈



丁苯橡胶

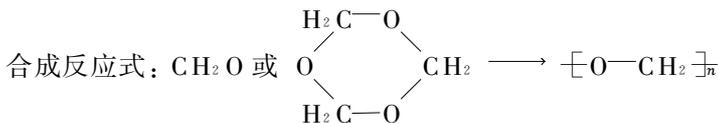


注意:丁苯橡胶是无规共聚物。同时主链上还有少量的 1,2 加成的结构

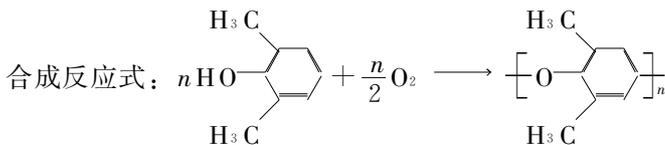
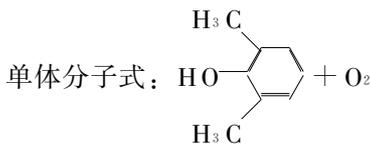


聚甲醛

单体分子式:  $\text{HCHO}$



聚苯醚(聚二甲基苯基醚)

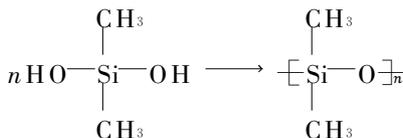
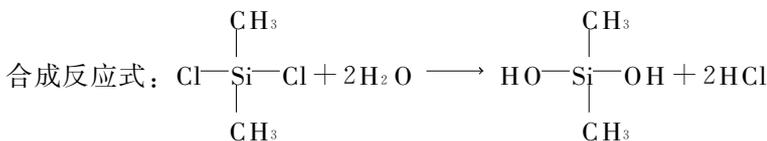
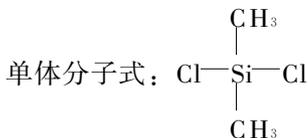


聚四氟乙烯

单体分子式:  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$



聚二甲基硅氧烷



聚氨酯是一类聚合物,一个典型例子如下:

单体分子式:  $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO} + \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$



- 【例 1-12】** (1) 写出合成下列聚合物的单体和反应式;  
 (2) 说明各个聚合反应的类型;