



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

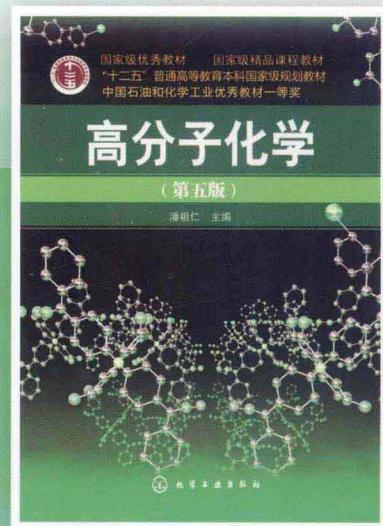
中国石油和化学工业优秀教材一等奖

高分子化学（第五版）配套教材

# 高分子化学（第五版）

## 导读与题解

贾红兵 主编



化学工业出版社



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

中国石油和化学工业优秀教材一等奖

高分子化学（第五版）配套教材

# 高分子化学（第五版） 导读与题解

贾红兵 主编



化学工业出版社

本书是国家级优秀教材、国家精品课程教材、普通高等教育“十一五”国家级规划教材《高分子化学》（第五版）（潘祖仁主编）的配套辅助教材。每章内容都分成重点与难点、例题、思考题及参考答案、计算题及参考答案、提要五部分，第1、4章还增加了补遗部分。其中例题部分是根据各章的内容精选出的具有典型代表意义的不同类型的题进行解答，侧重于解题思路和方法的训练；思考题和计算题两部分是全书的核心，均给出了相应的参考答案和/或必要的解释；提要部分可以帮助读者学习、检查是否掌握了各相关章节的关键概念。《高分子化学（第五版）导读与题解》中增加了“考研全真试题”，是近年来部分高校和研究所高分子化学考研真题，并给出了参考答案。各套试题间会有所重复，我们特别保留了这些重复试题，以强调其重要性。

本书适用于工科、理科、师范大学的师生使用，也可供大专、业余大学及科研、生产技术人员参考。

### 图书在版编目（CIP）数据

高分子化学（第五版）导读与题解/贾红兵主编。  
北京：化学工业出版社，2013.3

高等学校教材

高分子化学（第五版）配套教材  
ISBN 978-7-122-16161-1

I. ①高… II. ①贾… III. ①高分子化学-高等学校-  
教学参考资料 IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2012）第 304404 号

---

责任编辑：杨菁

文字编辑：刘莉珺

责任校对：宋玮

装帧设计：关飞

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 19 1/4 字数 469 千字 2013 年 7 月北京第 2 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：38.00 元

版权所有 违者必究

# 序

科技在发展，社会在进步，人类文明步入高境界。发展、进步、高境界，不仅需要综合平衡，更需要核心和领军行业。目前，在科技领域中，电子信息、生物医药技术、新材料、能源、环境可以算得上核心和领军行业，而高分子科学与技术恰恰与这些核心行业息息相关。

高分子材料不仅仅与金属材料、无机非金属材料三足鼎立，而且其体积产量早已超过了各种金属的总和。电子信息材料可以算得上第四类材料，却也离不开功能高分子。忽视了高分子，生物医药新技术、能源、环境等都可能存在缺陷。

高分子学说的确立还不到 80 年，高分子化学应该是很年轻的学科，但发展迅猛，继无机、有机、分析、物化以后，已经发展成为第五门化学课程，为化学、化工、材料、轻工诸系科学生所广泛修读，其他行业技术人员也迫切要求弥补这方面基础知识的缺陷。

1986 年，《高分子化学》初版以来，相继修订了 3 次。第三版出版以后，开始意识到高分子化学应该是整个化学学科和物理、工程、材料、生物，乃至药物等许多学科基础的交叉和综合，已开始步入核心科学。于是考虑第四版的全面修订工作，出版以后，感觉到从体系调整、内容精选、文字图表公式表述、版面设置等方面看来，还比较成熟，这时就希望能有一本导读题解一类的配套用书。恰逢此时，南京理工大学贾红兵教授来信告知，根据多年教学经验，正在编写第四版的配套学习导读与题解，并于完书后交我审读。

审读之余，感到各章分成重点、例题、思考题、计算题、提要五部分比较恰当，内容丰富，撰写细致。教材和题解的编写是很繁琐的工作，但科技的发展、社会的进步、人类文明的高境界都是几千年全世界难以数计的微小繁复细节累积而成。没有这些许细节，就没有这发展、进步和高境界的人类文明。唯有不屑于细节，才能成大。仅以此言作序。

潘祖仁

2008 年 6 月于浙江大学

# 前 言

本书是国家级优秀教材、国家精品课程教材、普通高等教育“十一五”国家级规划教材《高分子化学》(第四版)(**潘祖仁**主编)的配套教材——《高分子化学(第四版)导读与题解》的基础上进一步修订而成的,为国家级优秀教材、国家精品课程教材《高分子化学》(第五版)(**潘祖仁**主编)配套辅助教材。

本书修订时的指导思想未变,只是在内容上进行了微调,全书的系统、章节编排的顺序与《高分子化学》(第五版)相对应。每章内容都分成重点与难点、例题、思考题及参考答案、计算题及参考答案、提要五部分,第1、4章还增加了补遗部分。其中例题部分是根据各章的内容精选出的具有典型代表意义的不同类型的题进行解答,侧重于解题思路和方法的训练,以便读者更好的理解概念、提高分析问题和解决问题的能力,全书所选例题的题型基本上包括了高分子化学习题中的各相关题型。思考题和计算题两部分是全书的核心,均给出了相应的参考答案和必要的解释,希望能对读者进一步理解和掌握高分子化学的基础知识和基本理论有所帮助。提要部分可以帮助读者学习、检查是否掌握了各相关章节的关键概念。

相对于《高分子化学(第四版)导读与题解》,《高分子化学(第五版)导读与题解》中增加了“考研全真试题”,是近年来部分高校和研究所高分子化学考研真题,并给出了参考答案。各套试题间会有所重复,我们特别保留了这些重复试题,以强调其重要性。

希望本书能给读者更大的帮助,限于编者的水平,书中疏漏和不妥之处,敬请读者批评指正。

贾红兵  
2013年4月

# 目 录

<b>1 绪论</b>	.....	1
1.1 本章重点与难点	.....	1
1.1.1 重要术语和概念	.....	1
1.1.2 典型聚合物代表	.....	1
1.1.3 重要公式	.....	1
1.1.4 难点	.....	1
1.2 例题	.....	1
1.3 思考题及参考答案	.....	6
1.4 计算题及参考答案	.....	11
1.5 提要	.....	11
1.6 补遗	.....	12
1.6.1 高分子合成化学的重要发展	.....	12
1.6.2 获得诺贝尔奖的高分子科学家及其主要贡献	.....	13
<b>2 步聚聚合</b>	.....	14
2.1 本章重点与难点	.....	14
2.1.1 重要术语和概念	.....	14
2.1.2 典型聚合物代表	.....	14
2.1.3 重要公式	.....	14
2.1.4 难点	.....	15
2.2 例题	.....	15
2.3 思考题及参考答案	.....	21
2.4 计算题及参考答案	.....	31
2.5 提要	.....	42
<b>3 自由基聚合</b>	.....	45
3.1 本章重点与难点	.....	45
3.1.1 重要术语和概念	.....	45
3.1.2 重要公式	.....	45
3.1.3 难点	.....	45
3.2 例题	.....	45
3.3 思考题及参考答案	.....	53
3.4 计算题及参考答案	.....	68
3.5 提要	.....	81
<b>4 自由基共聚合</b>	.....	84

4.1 本章重点与难点	84
4.1.1 重点术语和概念	84
4.1.2 重要公式	84
4.1.3 难点	84
4.2 例题	84
4.3 思考题及参考答案	91
4.4 计算题及参考答案	96
4.5 提要	101
4.6 补遗	102
4.6.1 共聚物组成的控制方法	102
4.6.2 单体相对活性、自由基活性	102
<b>5 聚合方法</b>	<b>104</b>
5.1 本章重点与难点	104
5.1.1 重要术语和概念	104
5.1.2 典型聚合物代表	104
5.1.3 重要公式	104
5.1.4 难点	104
5.2 例题	104
5.3 思考题及参考答案	108
5.4 计算题及参考答案	112
5.5 提要	116
<b>6 离子聚合</b>	<b>118</b>
6.1 本章重点与难点	118
6.1.1 重要术语和概念	118
6.1.2 典型聚合物代表	118
6.1.3 重要公式	118
6.1.4 难点	118
6.2 例题	118
6.3 思考题及参考答案	121
6.4 计算题及参考答案	126
6.5 提要	132
<b>7 配位聚合</b>	<b>134</b>
7.1 本章重点与难点	134
7.1.1 重要术语和概念	134
7.1.2 典型聚合物代表	134
7.1.3 难点	134
7.2 例题	134

7.3 思考题及参考答案 .....	136
7.4 提要 .....	142
<b>8 开环聚合 .....</b>	<b>144</b>
8.1 本章重点与难点 .....	144
8.1.1 重要术语和概念 .....	144
8.1.2 典型聚合物代表 .....	144
8.1.3 难点 .....	144
8.2 例题 .....	144
8.3 思考题及参考答案 .....	146
8.4 计算题及参考答案 .....	149
8.5 提要 .....	150
<b>9 聚合物的化学反应 .....</b>	<b>151</b>
9.1 本章重点与难点 .....	151
9.1.1 重要术语和概念 .....	151
9.1.2 典型聚合物代表 .....	151
9.1.3 难点 .....	151
9.2 例题 .....	151
9.3 思考题及参考答案 .....	153
9.4 提要 .....	161
<b>10 考研全真试题 .....</b>	<b>163</b>

# 1 | 緒論

## 1.1 本章重點與難點

### 1.1.1 重要術語和概念

高分子化合物（聚合物、高聚物、大分子、高分子），低聚物（齐聚物），结构单元数、重复单元数、聚合度、分子量<sup>①</sup>，单体、单体单元、结构单元、重复单元、链节，热塑性聚合物、热固性聚合物，玻璃化温度、熔点，纤维、橡胶、塑料，缩聚反应、加聚反应，开环聚合、逐步聚合、连锁聚合。

### 1.1.2 典型聚合物代表

聚氯乙烯，聚苯乙烯，涤纶，尼龙-66，聚丁二烯，天然橡胶。

### 1.1.3 重要公式

$$\text{数均分子量 } M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i/M_i)}$$

$$\text{重均分子量 } M_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

### 1.1.4 難點

聚合物结构式，聚合物的命名，结构单元和重复单元，连锁聚合和逐步聚合，分子量及其分散性。

## 1.2 例題

**例【1-1】** 写出下列聚合物的化学式，按性能和用途分类，并根据给出的分子量计算平均聚合度，分别以重复单元数和结构单元数表示。

项目	聚苯乙烯	有机玻璃	涤纶	尼龙-610	聚异戊二烯
$M_n / \times 10^4$	15	10	2.5	3	40
$M_0$ (单体)	104	100	62(醇) 166(酸)	116(胺) 202(酸)	68

**解** 根据公式  $M_n = DP \cdot M_0$  计算聚合物的重复单元数  $DP$ ，对加聚物  $DP = \bar{X}_n$ ，对2-2体系的缩聚物  $\bar{X}_n = 2DP$ ，聚合物的化学式、用途、平均聚合度见下表：

① 即相对分子质量。

聚合物	$M_n \times 10^4$	$M_0$	DP	$\bar{X}_n$	用途
聚苯乙烯 $-[CH_2CH(C_6H_5)]_n$	15	104	1443	1443	塑料
有机玻璃 $-[CH_2C(CH_3)(COOCH_3)]_n$	10	100	1000	1000	塑料
涤纶 $-[O(CH_2)_2OCO(C_6H_5)CO]_n$	2.5	192	130	260	纤维
尼龙-610 $-[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_8CO]_n$	3	300	100	200	纤维
天然橡胶 $-[CH_2CH=C(CH_3)CH_2]_n$	40	68	5882	5882	橡胶

【注意】以重复单元数定义为聚合度时，多以 DP 表示；也可以将结构单元总数称作聚合度，以  $\bar{X}_n$  表示。加聚物的  $DP = \bar{X}_n$ ，两种单体形成的缩聚物的  $\bar{X}_n = 2DP$ 。

例【1-2】尼龙-610 是什么聚合物？其单体是什么？名称中“6”和“10”分别代表什么含义？写出该聚合物、单体单元、结构单元、重复单元的结构。

解 尼龙-610 学名聚癸二酰己二胺，由己二胺和癸二酸缩聚而成。名称中“6”代表二元胺的碳原子数，“10”代表二元酸的碳原子数。其分子式、结构单元、重复单元的结构如下：

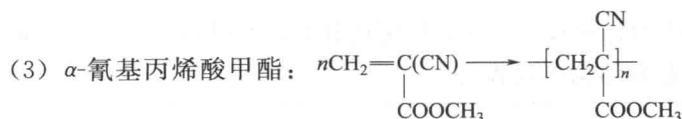
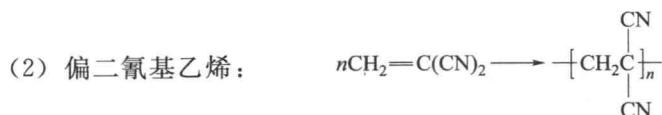
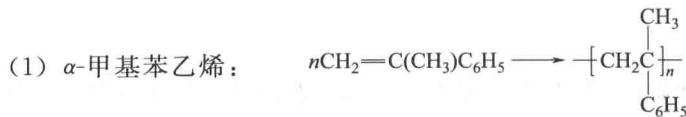


上述两单体缩聚成尼龙-610 时，部分原子缩合成低分子副产物析出，以致结构单元的元素组成不再与单体相同，因此不宜称作单体单元。

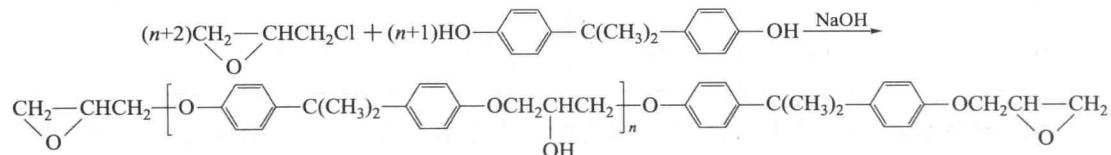
例【1-3】试写出下列单体得到链状高分子的化学方程式。

- (1)  $\alpha$ -甲基苯乙烯                  (2) 偏二氰基乙烯                  (3)  $\alpha$ -氰基丙烯酸甲酯  
 (4) 双酚 A + 环氧氯丙烷        (5) 对苯二甲酸 + 丁二醇        (6) 己二胺 + 己二酸

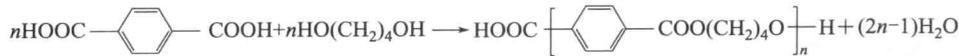
解



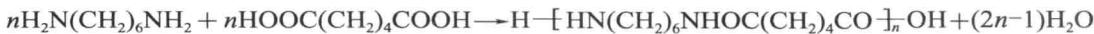
(4) 双酚 A + 环氧氯丙烷：



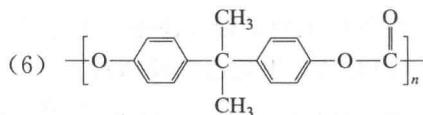
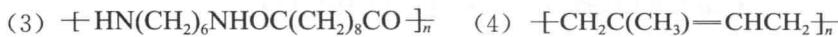
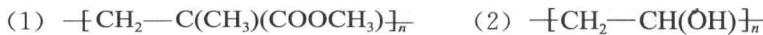
(5) 对苯二甲酸 + 丁二醇：



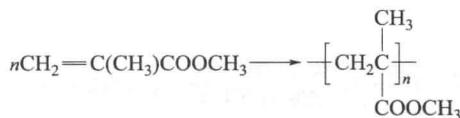
(6) 己二胺十己二酸：



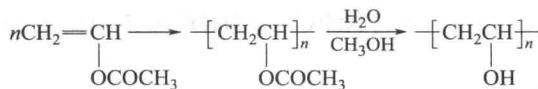
例【1-4】写出下列聚合物的名称、单体和合成方程式。



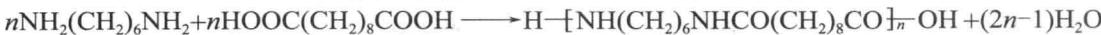
解 (1) 聚甲基丙烯酸甲酯的单体为甲基丙烯酸甲酯。



(2) 聚乙烯醇的起始原料为醋酸乙烯酯。因为乙烯醇不稳定，很快转变成其同分异构体乙醛，所以聚乙烯醇只能由聚醋酸乙烯酯通过醇解制得，聚醋酸乙烯酯的单体为醋酸乙烯酯。



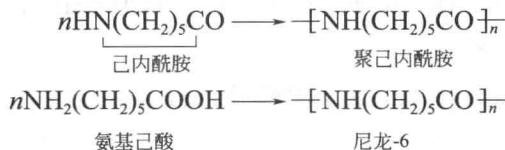
(3) 聚癸二酰己二胺(尼龙-610)的单体为己二胺和癸二酸。



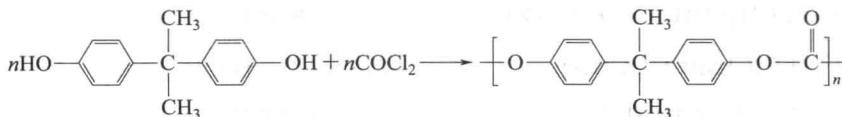
(4) 聚异戊二烯的单体为异戊二烯。



(5) 聚己内酰胺的单体为己内酰胺或氨基己酸。



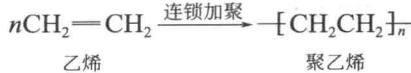
(6) 聚碳酸酯的单体为双酚 A 和光气。



例【1-5】什么是三大合成材料？示例写出三大合成材料中若干典型代表的名称、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 三大合成材料是指由合成制得的塑料、橡胶和纤维。

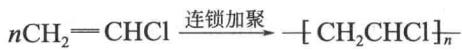
(1) 塑料的典型品种有聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等。





丙烯

聚丙烯



氯乙烯

聚氯乙烯

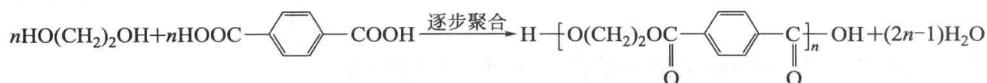


苯乙烯

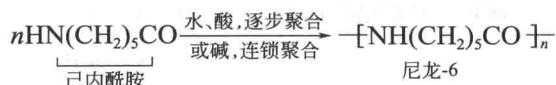
聚苯乙烯

(2) 合成纤维的主要品种有涤纶、尼龙-6、尼龙-66、聚丙烯腈等。

① 涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯):

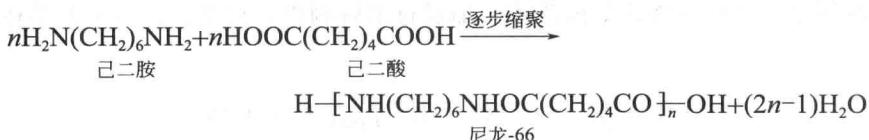


② 锦纶(尼龙-6):



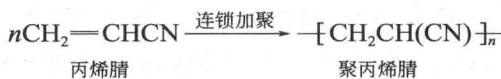
尼龙-6

③ 尼龙-66:



尼龙-66

④ 腈纶(聚丙烯腈):



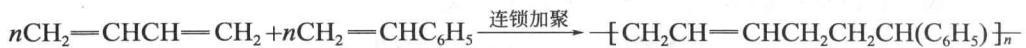
丙烯腈

聚丙烯腈

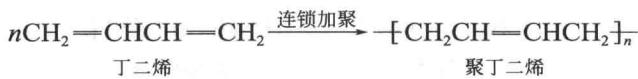
实际上腈纶常由丙烯腈与少量其他单体共聚而成。

(3) 合成橡胶主要品种有丁苯橡胶、顺丁橡胶等。

① 丁苯橡胶:



② 顺丁橡胶:



丁二烯

聚丁二烯

**例【1-6】** 按 IUPAC 和单体来源命名法写出下列聚合物的名称:

(1)  $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n-$

(2)  $-[\text{OCH}_2\text{CH}_2]_n-$

(3)  $-[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)]_n-$

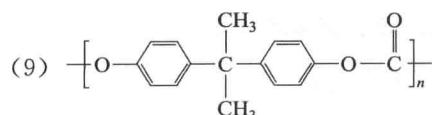
(4)  $-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n-$

(5)  $-[\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2]_n-$

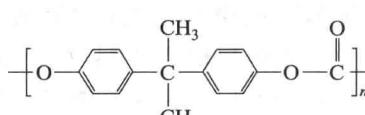
(6)  $-[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n-$

(7)  $-[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n-$

(8)  $\text{H}-[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}]_n\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$



解 列表如下：

聚合物	单体来源命名法	IUPAC 法
$\text{--NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO--}_n$	尼龙-66	聚(亚氨基亚己基亚氨基己二酰)
$\text{--OCH}_2\text{CH}_2\text{--}_n$	聚环氧乙烷	聚氧乙烯
$\text{--CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\text{--}_n$	聚甲基丙烯酸甲酯	聚[1-(甲氧羰基)-1-甲基亚乙基]
$\text{--CH}_2\text{CH(OH)}\text{--}_n$	聚乙烯醇	聚(1-羟基亚乙基)
$\text{--CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2\text{--}_n$	氯丁橡胶	聚2-氯代-1-亚丁烯基
$\text{--CH}_2\text{CH(C}_6\text{H}_5)\text{--}_n$	聚苯乙烯	聚(1-苯基亚乙基)
$\text{--NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO--}_n$	聚己内酰胺	聚[亚氨基(1-氧化六亚甲基)]
$\text{H--O}(\text{CH}_2)_2\text{OOC} \begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{CO--}_n \text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	聚对苯二甲酸乙二醇酯	聚(氧亚乙基对苯二甲酰)
	聚碳酸酯	聚(氧化羰基氧-1,4-苯基异亚丙基-1,4-苯基)

例【1-7】某聚苯乙烯试样的数据如下表，计算数均分子量和重均分子量、分子量分布指数。

组分	质量分数	平均相对分子质量
A	0.10	12000
B	0.19	21000
C	0.24	35000
D	0.18	49000
E	0.11	75000
F	0.08	102000
G	0.06	122000
H	0.04	146000

解 设聚合物的总量为 100g，可以计算得到下表：

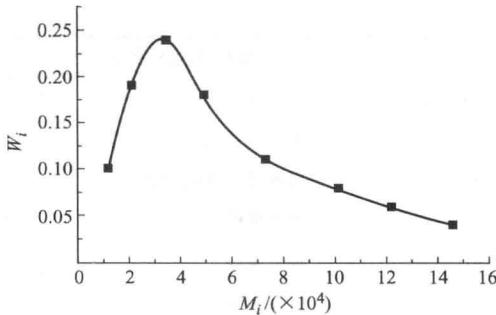
$M_i$	$W_i$	$W_i M_i$	$W/\text{g}$	$n_i = \frac{m_i}{M_i}$	$\bar{n}_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$	$\bar{n}_i M_i$
12000	0.10	1200	10	$8.3 \times 10^{-4}$	0.27	3240
21000	0.19	3990	19	$9.0 \times 10^{-4}$	0.29	6090
35000	0.24	8400	24	$6.9 \times 10^{-4}$	0.22	7700
49000	0.18	8820	18	$3.7 \times 10^{-4}$	0.12	5880
75000	0.11	8250	11	$1.5 \times 10^{-4}$	0.05	3750
102000	0.08	8160	8	$0.79 \times 10^{-4}$	0.03	3060
122000	0.06	7320	6	$0.49 \times 10^{-4}$	0.02	2440
146000	0.04	5840	4	$0.28 \times 10^{-4}$	0.01	1460

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \sum \bar{n}_i M_i = 33620$$

$$\overline{M}_w = \sum \bar{W}_i M_i = 51980$$

分子量分布用分子量分布指数  $HI$  和分子量分布曲线表示：

$$HI = \overline{M}_w / \overline{M}_n = 1.55$$



**例【1-8】** 工业上习惯用简化名称，如“聚氯”、“聚乙”、“聚苯”、“聚碳”、“有机玻璃”、“亚克力”、“塑料王”、“电木”、“电玉”等，它们分别指何种聚合物（或树脂）？

**解** “聚氯”指聚氯乙烯；“聚乙”指聚乙烯；“聚苯”指聚苯乙烯；“聚碳”指聚碳酸酯；“有机玻璃”指聚甲基丙烯酸甲酯；“亚克力”指丙烯酸类塑料（acrylic的音译）；“塑料王”指聚四氟乙烯；“电木”指酚醛塑料；“电玉”指脲醛塑料。正规书刊不宜采用。

### 1.3 思考题及参考答案

**思考题【1-1】** 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。

**解** 单体是指能形成聚合物的低分子化合物或反应物，工业生产则称为原料。

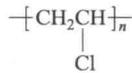
单体单元是指与单体中原子种类及个数相同的结构单元，仅电子结构有所变化。

结构单元是单体聚合后发生变化而后构成聚合物结构的组合单元。

重复单元是指大分子链上化学组成和结构均可重复的最小单元，可能与结构单元相同，也可能由2个或多个结构单元组成。

重复单元或结构单元类似大分子链中的一个环节，故又俗称链节。

在烯类加聚物中，单体单元、结构单元、重复单元、链节相同，如：



在缩聚物中，不采用单体单元术语，因为缩聚时部分原子缩合成低分子副产物析出，结构单元的元素组成不再与单体相同。如果用两种单体缩聚成缩聚物，则由两种结构单元构成重复单元。如：



**思考题【1-2】** 举例说明低聚物、齐聚物、聚合物、高聚物、高分子、大分子等诸名词的含义，以及它们之间的关系和区别。

**解** (1) 低聚物、齐聚物、高聚物 根据分子量或聚合度大小的不同，聚合物中有低聚物和高聚物之分，但两者并无严格的界限，一般低聚物的分子量在几千以下，而高聚物的分子量总要上万。多数场合，聚合物就代表高聚物，不再标明“高”字。齐聚物指聚合

度只有几至几十的聚合物，属于低分子的范畴。

(2) 聚合物、高分子、大分子 高分子和大分子 (macromolecule, large or big molecule) 多半是分子量很大的化合物, 另一方面, 合成高分子多半是由许多结构单元重复键接而成的, 因此可称作聚合物 (polymer)。聚合物可以看作是高分子 (macromolecule) 的同义词。

有些场合，高分子和聚合物两术语会有些区别，高分子有时专指一条大分子链，而聚合物则是许多大分子的聚集体。

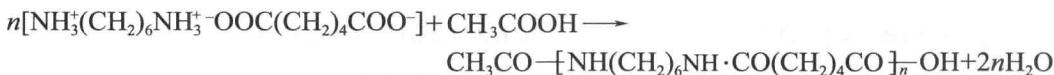
**思考题【1-3】** 写出聚氯乙烯、聚苯乙烯、涤纶、尼龙-66、聚丁二烯和天然橡胶的结构式（重复单元）。选择其常用分子量，计算聚合度。

解

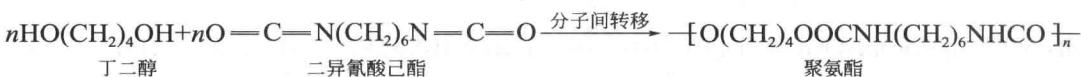
聚 合 物	$\overline{M}_n / \times 10^4$	$M_0$ 结构单元分子量 / $\times 10^4$	$\overline{DP} = n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}$
聚氯乙烯 $-\left[CH_2-CH\begin{array}{c}   \\ Cl \end{array}\right]_n$	5~15	62.5	800~2400
聚苯乙烯 $-\left[CH_2-CH\begin{array}{c}   \\ C_6H_5 \end{array}\right]_n$	10~30	104	962~2885
涤纶 $-\left[OCH_2CH_2O-C\begin{array}{c}    \\ O \quad C_6H_4 \quad O \end{array}\right]_n$	1.8~2.3	192	94~120
尼龙-66 $-\left[NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO\right]_n$	1.2~1.8	226	53~80
聚丁二烯 $-\left[CH_2CH=CHCH_2\right]_n$	25~30	54	4630~5556
天然橡胶 $-\left[CH_2CH=C\begin{array}{c} CH_2 \\   \\ CH_3 \end{array}\right]_n$	20~40	68	2941~5882

**思考题【1-4】** 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。

**解** (1) 缩聚、聚加成和逐步聚合 缩聚是官能团单体多次缩合成聚合物的反应，除形成缩聚物外，还有低分子副产物生成。缩聚物和单体的元素组成并不相同，如己二胺和己二酸反应生成聚己二酰己二胺（尼龙-66）。

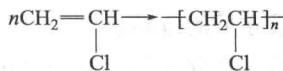


聚加成反应，通过加成反应的反复进行，逐步生成高聚物的反应，如丁二醇和二异氰酸己酯生成聚氨酯。

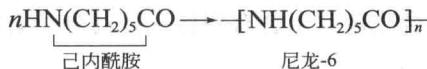


缩聚和聚加成都属于逐步机理，无一定的活性中心，每步反应的速率和活化能大致相同。大部分缩聚属于逐步聚合机理，但两者不是同义词。

(2) 加聚、开环聚合和连锁聚合 多数烯类单体的加聚反应属于连锁聚合机理。加聚是烯类单体加成聚合的结果，无副产物产生，加聚物与单体的元素组成相同，如氯乙烯加聚生成聚氯乙烯。

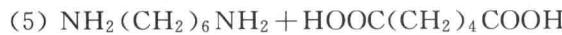
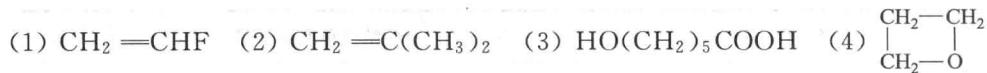


开环聚合是指环状单体σ键断裂而后聚合形成线形聚合物的反应，目前可将开环聚合另列一类，与缩聚和加聚并列。开环聚合物与单体组成相同，无副产物产生，类似加聚；多数开环聚合物属于杂链聚合物，类似缩聚物，如己内酰胺开环聚合成聚己内酰胺。

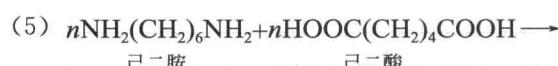
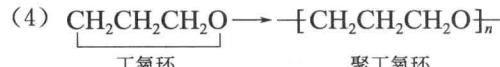
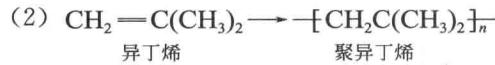
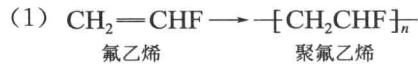


大多数烯类加聚和杂环开环聚合多属连锁机理，由链引发、链增长、链终止等基元反应组成，各基元反应的活化能和速率常数并不相同。

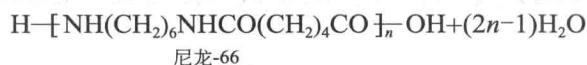
**思考题【1-5】** 写出下列单体的聚合反应式，以及单体、聚合物的名称。



解



己二胺                    己二酸

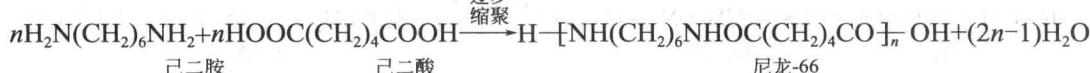
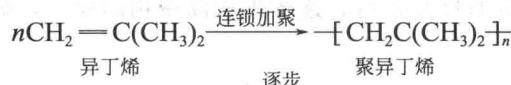


尼龙-66

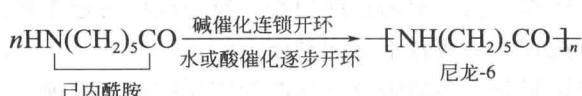
**思考题【1-6】** 按分子式写出聚合物和单体名称以及聚合反应式，说明属于加聚、缩聚还是开环聚合，连锁聚合还是逐步聚合？



解 聚合反应方程式如下，并附有单体和聚合物的名称，以及聚合反应特性。



尼龙-66



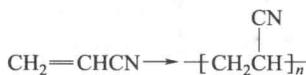
己内酰胺



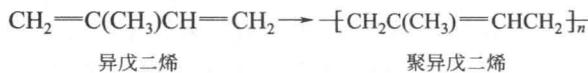
异戊二烯

**思考题【1-7】** 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。

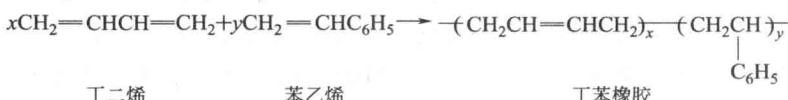
解



丙烯腈 聚丙烯腈



异戊二烯 聚异戊二烯

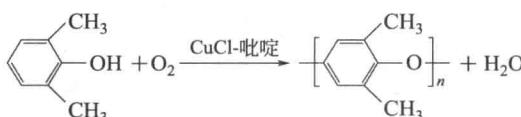


丁二烯 苯乙烯

丁苯橡胶



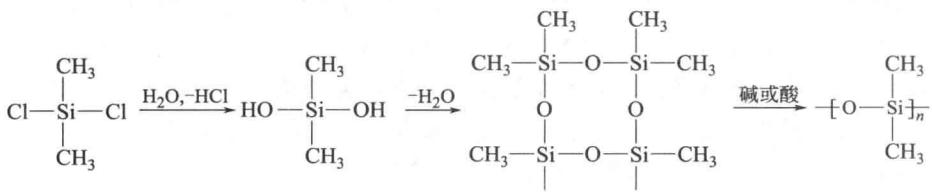
甲醛 聚甲醛



2,6-二甲基苯酚 聚苯醚



四氟乙烯 聚四氟乙烯



二甲基二氯硅烷 二甲基硅醇 八甲基环硅氧烷 聚二甲基二硅氧烷

**思考题【1-8】** 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。

解 (1) 线形结构和体形结构 大分子中结构单元键接成线形，所形成的大分子的形状成线形结构。加聚反应中烯类单体的π键的聚合、环状单体中杂环的开环聚合以及缩聚反应中2-2官能度体系的反应均能生成线形结构的高分子。例如聚苯乙烯(PS)、尼龙-66、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、涤纶(PET)、聚丙烯腈(PAN)都是线形聚合物。

体形结构高分子可看成是线形大分子以化学键交联而成的体形结构，如酚醛塑料模制品、硫化橡胶，整个分子已键合成一个整体，已无单个大分子可言。

(2) 热塑性聚合物和热固性聚合物 热塑性聚合物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，如涤纶、尼龙等，热塑性聚合物可以重复加工成型。

加热条件下发生了交联反应，形成了网状或体形结构，再加热时不能熔融塑化，也不溶于溶剂，这类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。