



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



北京市高等教育精品教材立项项目

高分子化学

第二版

张兴英 程珏 赵京波 鲁建民 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
北京市高等教育精品教材

高分子化学

第二版

张兴英 程 珏 赵京波 鲁建民 编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本教材为国家精品课程教材。全书共分为 9 章, 分别是绪论、自由基聚合、自由基共聚合、离子聚合、配位聚合、开环聚合、逐步聚合、聚合方法和聚合物的化学反应, 并在各章后附有习题和参考文献。本书在第一版的基础上, 再次进行了合理的编排和修改, 对全书的整体安排和内容进行了适当调整。

本书适合作为各类高分子专业学生的专业必修课或选修课教材, 也可作为高分子材料科学与工程专业研究生教学及从事高分子科学研究工作的人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学/张兴英等编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2012. 8
“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材 北京市高等教育精品教材
ISBN 978-7-122-14802-5

I. ①高… II. ①张… III. ①高分子化学-高等学校-教材 IV. ①063

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 152441 号

责任编辑: 杨 菁
责任校对: 周梦华

文字编辑: 李 玥
装帧设计: 史利平

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 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 21 $\frac{3}{4}$ 字数 579 千字 2013 年 3 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: 39.00 元

版权所有 违者必究

第二版前言

作为一本与国家精品课程配套的教材，本书第一版已不能满足实际需要。一是高分子化学十余年发展出的一些新理论已逐步成熟并得到较为广泛的应用，有必要写入教材；二是现在的人才培养更强调知识的自主掌握和应用，教材作为人才培养的重要工具更要适应这一需要；三是原有教材在总体编排上与教学已有些衔接不畅。

第二版撰写主体思路是使学生通过学习能打下一个较全面的高分子化学基础知识平台；初步掌握知识的应用能力，这种能力主要体现在依靠现有知识平台进行知识更新扩充能力和将学到的知识应用于工作中的能力。为此第二版在本书总体安排和内容上均做了较大改动：

1. 在总体安排上，依然以聚合反应机理为主线，同时考虑更利于教学和知识体系的掌握。按先连锁聚合再逐步聚合的顺序，将逐步聚合放到第7章。共聚合按聚合机理划分，将自由基共聚独立为第3章，其它的则放入相应的各章。考虑到聚合方法是工科的特色，虽与聚合机理密切相关但仍可自成体系，所以保留未动。

2. 在各章的编写内容上保持第一版的原有特色。第1章绪论，主要介绍高分子化学的一些基本概念；研究较早、理论成熟的自由基聚合、逐步聚合是本书的重点，在单体和引发剂、聚合机理、聚合动力学、热力学、聚合反应速率和聚合物相对分子质量等方面给予了较为全面的介绍；自由基共聚的重点是单体参与共聚能力及对共聚组成和序列结构的控制；离子聚合、配位聚合则重于引发体系、活性中心、聚合机理等内容。

3. 适当压缩传统理论的篇幅，将近年新的理论编入正文。在理论论述时适当涉及理论的建立（包括实验支撑和建立过程）和与其它学科（尤其是四大基础化学）的关联。在主要章节后加入了概括性小结。

4. 每一章增加或强化了工业应用部分。重点是结合实际工业化品种，介绍各章所学基本理论的实际应用：自由基聚合，强调对聚合反应速率和聚合度的控制；共聚合，强调对共聚物组成和序列结构的控制；离子聚合，强调阴离子活性聚合的应用和阳离子聚合对聚合度的控制；配位聚合，强调对立构的控制；聚合方法，强调对聚合方法的选择。

5. 对每一章的习题进行了整合，增加了部分内容，以达到掌握基本理论、强化知识应用的目的。

本书第1、2、3、5、8章由张兴英教授编写；第4章和第7章由程珏教授编写；第6章和第9章由赵京波教授编写；各章习题由鲁建民副教授编写。本书也是北京化工大学高分子化学教学组各位教师多年教学工作的成果与结晶，各位同仁在本书的编写过程中也提出多方面的宝贵意见，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免有疏漏之处，衷心地希望广大读者及教育界同仁给予指正。

编 者
2012年3月

前 言

本书为配合高分子化学国家精品课程建设需要,补充了近一二十年高分子化学的新进展,是为高等学校本科生学习高分子化学而编写的教科书,对于在相关领域学习和研究的硕士、博士研究生、科学工作者、工程技术人员,也不失为一本学习高分子化学基本原理及高分子制备的参考书。

作为一本工科专业教科书,在编写中主要把握了以下几点:一是注重理论知识的掌握。高分子化学是建立在有机化学和物理化学基础上的,全书按不同的聚合机理进行划分,在各章中对涉及的活性中心性质、反应机理、反应动力学和热力学给予了较多篇幅。对于一些新的聚合反应,如可控/“活性”自由基聚合、控制/活性阳离子聚合、基团转移聚合、易位聚合、活性化缩聚等,也按反应机理在相应的章节中给予一定篇幅,以使学生对高分子化学知识的了解达到较高水平。二是注意发挥工科教材的特色。增加了单体来源、新的聚合方法、典型聚合物的工业合成路线等内容。三是注重学习能力和兴趣的培养。除习题外,各章还附有许多自学内容,目的是减少课堂学习的压力、培养学生的自学能力;对于一些高分子科学发展过程中的大事件、杰出的代表人物及今后的一些主要发展方向的介绍则可激发起学生学习和探索高分子科学的兴趣。

高分子化学的发展虽然只有几十年的历史,但其丰富的内容已远不是一本教科书所能涵盖的,我们只能围绕各部分的重点内容进行编写。绪论一章,主要介绍高分子化学的一些主要概念,其中高分子命名主要参照2005年国家发布的《高分子化学命名原则》;研究较早、理论成熟的逐步聚合、自由基聚合是本书的重点,在聚合机理、聚合动力学、热力学、聚合反应和聚合物相对分子质量的控制等方面,给予了较为全面的介绍;共聚合一章的重点是单体参与共聚能力及对共聚组成的控制;对于离子聚合、配位聚合则重于聚合机理、引发体系、活性中心等内容;其他内容只是给予一般性的介绍。由于篇幅所限,一些内容不得不忍痛割爱,如近年来发展很快的功能高分子、生物高分子只能在最后一章中有所涉及。

本书是高分子化学教师多年教学工作的结晶,第1、3、5、7、8章由张兴英教授编写;第2章和第4章由程珏副教授编写;第6章和第9章由赵京波副教授编写;全书由张兴英教授负责统稿、总审。

由于编者水平有限,加之时间紧,书中有不妥之处,衷心地希望广大读者及教育界同行给予指正。

编 者

2006年5月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 高分子的基本概念	1
1.2 聚合物的命名	2
1.2.1 高分子化学命名原则	3
1.2.2 系统命名法	6
1.2.3 以聚合物的结构特征命名	6
1.2.4 根据商品名或俗名命名	8
1.2.5 用英文缩写命名	8
1.2.6 小结	8
1.3 聚合反应	9
1.3.1 聚合反应	9
1.3.2 按单体和聚合物在反应前后组成和 结构上的变化分类	10
1.3.3 按聚合反应的反应机理和 动力学分类	10
1.3.4 小结	11
1.4 聚合物的基本特征	12
1.4.1 相对分子质量和相对分子 质量分布	12
1.4.2 聚合物的分类	13
1.4.3 小结	15
[自学内容 1] 高分子科学	15
[自学内容 2] 高分子科学和工业的 发展简史	16
习 题	19
参考文献	20
第 2 章 自由基聚合	22
2.1 单体的聚合能力	22
2.1.1 聚合热力学	22
2.1.2 聚合动力学	26
2.1.3 小结	28
2.2 碳自由基	29
2.2.1 自由基的产生	30
2.2.2 自由基的结构与活性	30
2.2.3 自由基的反应	30
2.2.4 小结	30
2.3 自由基聚合的基元反应	31
2.3.1 链引发反应	31
2.3.2 链增长反应	31
2.3.3 链终止反应	32
2.3.4 链转移反应	33
2.3.5 小结	34
2.4 自由基聚合的单体和引发体系	34
2.4.1 单体	34
2.4.2 引发剂引发	34
2.4.3 其它形式引发	37
2.4.4 小结——引发体系的选择	39
2.5 聚合反应速率	41
2.5.1 聚合反应速率研究方法	41
2.5.2 聚合初期聚合反应速率	42
2.5.3 聚合中期聚合反应速率	47
2.5.4 聚合后期聚合反应速率	48
2.5.5 阻聚和缓聚	49
2.5.6 小结——聚合反应速率的控制	53
2.6 相对分子质量和相对分子质量分布	54
2.6.1 动力学链长	54
2.6.2 无链转移反应时的相对 分子质量	55
2.6.3 有链转移反应时的相对 分子质量	56
2.6.4 相对分子质量分布	63
2.6.5 小结——聚合物相对分子 质量的控制	65
2.7 自由基聚合反应的特征	65
2.8 自由基聚合的工业应用	66
2.8.1 低密度聚乙烯 (LDPE)	66
2.8.2 聚氯乙烯 (PVC)	67

2.8.3 聚苯乙烯 (PS)	67	2.9.2 稳定自由基聚合	70
2.8.4 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	68	2.9.3 原子 (基团) 转移自由基聚合	70
2.8.5 氯丁橡胶 (CR)	68	2.9.4 可逆加成-断裂转移自由基聚合	71
2.9 近年发展: 可控/“活性”自由 基聚合	69	[自学内容] 通用单体的来源	72
2.9.1 基本思路	69	习 题	75
		参考文献	79
第3章 自由基共聚合	80		
3.1 引言	80	3.4.1 竞聚率与 $Q-e$ 概念	97
3.1.1 基本概念	80	3.4.2 单体与自由基的活性	101
3.1.2 分类与命名	80	3.4.3 影响单体与自由基活性的因素	102
3.1.3 研究共聚合的意义	81	3.4.4 小结	107
3.1.4 小结	82	3.5 共聚反应速率	108
3.2 共聚物组成	82	3.6 自由基共聚合的工业应用	108
3.2.1 共聚物组成方程	82	3.6.1 丁苯橡胶	108
3.2.2 共聚物组成方程的讨论	84	3.6.2 丁腈橡胶	109
3.2.3 共聚物组成曲线	87	3.6.3 苯乙烯-丙烯腈共聚物	109
3.2.4 共聚组成和转化率的关系	92	3.6.4 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物	110
3.2.5 小结——共聚物组成的控制	94	3.6.5 聚丙烯腈纤维	110
3.3 共聚物的序列结构	95	[自学内容1] 高分子合金	111
3.3.1 序列结构	95	[自学内容2] 共聚物组成的统计微分 方程	112
3.3.2 小结——共聚物序列结构 的控制	96	习 题	113
3.4 单体与自由基的相对活性	97	参考文献	116
第4章 离子聚合	117		
4.1 碳离子	117	4.3.3 链增长反应	136
4.1.1 碳阴离子	117	4.3.4 链转移和链终止反应	139
4.1.2 碳阳离子	118	4.3.5 影响阳离子聚合的因素	141
4.1.3 活性中心状态	119	4.3.6 聚合动力学	142
4.1.4 小结	119	4.3.7 控制/活性阳离子聚合	145
4.2 阴离子聚合	119	4.4 离子共聚	147
4.2.1 阴离子聚合的单体	120	4.4.1 取代基对单体活性的影响	148
4.2.2 阴离子聚合引发体系及 引发反应	120	4.4.2 其它因素的影响	148
4.2.3 阴离子聚合单体与引发体系 的匹配	124	4.5 小结——离子型聚合与自由基聚 合反应的比较	149
4.2.4 链增长反应	125	4.5.1 均聚合	149
4.2.5 链转移和链终止	127	4.5.2 自由基共聚与离子共聚的比较	150
4.2.6 阴离子活性聚合	129	4.6 离子聚合的工业化应用	151
4.3 阳离子聚合	133	4.6.1 阴离子聚合	151
4.3.1 阳离子聚合的单体	133	4.6.2 阳离子聚合	152
4.3.2 阳离子聚合的引发体系和 引发反应	133	4.7 基团转移聚合	152
		习 题	154
		参考文献	157

第5章 配位聚合	158
5.1 聚合物的立体异构	158
5.1.1 结构异构	158
5.1.2 立体异构	158
5.1.3 立构规整度	160
5.1.4 立构规整度的测定	161
5.1.5 小结	161
5.2 配位聚合与定向聚合	161
5.2.1 配位聚合	161
5.2.2 定向聚合	162
5.2.3 小结	163
5.3 Ziegler-Natta 催化剂	164
5.3.1 两组分 Ziegler-Natta 催化剂	164
5.3.2 三组分 Ziegler-Natta 催化剂	165
5.3.3 载体型 Ziegler-Natta 催化剂	166
5.3.4 茂金属催化剂	167
5.3.5 后过渡金属催化剂	169
5.3.6 小结	170
5.4 α -烯烃配位聚合	170
5.4.1 聚丙烯	170
5.4.2 聚乙烯	178
5.4.3 小结	179
5.5 二烯烃的配位聚合	179
5.5.1 Ziegler-Natta 催化剂	179
5.5.2 π -烯丙基型催化剂	180
5.5.3 烷基金属催化剂	181
5.5.4 小结	181
5.6 环烯烃的易位聚合	182
5.7 配位共聚合	183
5.7.1 乙丙橡胶	183
5.7.2 线形低密度聚乙烯	184
[自学内容] Ziegler-Natta 催化剂的发现	184
习 题	186
参考文献	187
第6章 开环聚合	188
6.1 概述	188
6.1.1 聚合范围及单体可聚性	189
6.1.2 聚合机理和动力学	190
6.2 环醚的聚合	191
6.2.1 环氧化物的开环聚合	191
6.2.2 四元、五元环醚的开环聚合	193
6.2.3 环缩醛	194
6.3 内酯的聚合	195
6.3.1 正离子聚合	196
6.3.2 负离子聚合	196
6.3.3 配位聚合	196
6.4 环酰胺	197
6.4.1 水解聚合反应	197
6.4.2 负离子聚合反应	198
6.5 <i>N</i> -羧基- α -氨基酸酐	200
6.6 其它有机杂环单体的聚合	202
6.6.1 环胺的聚合	202
6.6.2 环硫化物的聚合	202
6.6.3 其它杂环单体的聚合	203
6.7 无机或部分无机环状单体的聚合	203
6.7.1 环硅氧烷	203
6.7.2 聚有机磷氮烯	204
6.8 共聚反应	204
6.8.1 开环共聚合	204
6.8.2 两性离子自发交替共聚合	205
6.9 自由基开环聚合反应	207
习 题	208
参考文献	209
第7章 逐步聚合	210
7.1 逐步聚合单体	210
7.1.1 单体的官能团和官能度	210
7.1.2 官能团的反应活性	212
7.1.3 小结	213
7.2 逐步聚合反应分类	213
7.2.1 按聚合反应机理分类	213
7.2.2 按反应热力学的特征分类	217
7.2.3 按聚合物链结构分类	217
7.2.4 按参加反应的单体种类分类	217
7.2.5 按反应中形成的新键分类	217
7.2.6 小结	217
7.3 线形逐步聚合	218
7.3.1 线形缩聚的基本过程	218
7.3.2 线形缩聚反应速率	222
7.3.3 线形缩聚物的聚合度	228
7.3.4 线形缩聚物聚合度分布	231

7.3.5 线形缩聚在工业中的应用	232	7.5 逐步共聚反应	244
7.3.6 小结	233	7.5.1 共聚物的类型	244
7.4 体形逐步聚合	234	7.5.2 共聚反应的应用	244
7.4.1 体形逐步聚合过程	234	[自学内容] 活性化缩聚与不可逆	
7.4.2 交联反应和凝胶点	234	缩聚反应	245
7.4.3 无规预聚物	238	习 题	246
7.4.4 结构预聚物	240	参考文献	248
7.4.5 小结	244		
第8章 聚合方法	249		
8.1 引言	249	8.11 小结——聚合方法的选择	269
8.2 本体聚合	250	8.12 常用聚合物的合成	270
8.2.1 体系组成	250	8.12.1 聚乙烯	270
8.2.2 主要特征	250	8.12.2 聚丙烯	270
8.2.3 应用	250	8.12.3 聚氯乙烯	271
8.3 溶液聚合	251	8.12.4 聚苯乙烯	271
8.3.1 体系组成	251	8.12.5 聚甲基丙烯酸甲酯	272
8.3.2 主要特征	252	8.12.6 聚碳酸酯	272
8.3.3 应用	252	8.12.7 聚甲醛	272
8.4 悬浮聚合	252	8.12.8 聚苯醚	273
8.4.1 体系组成	252	8.12.9 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元	
8.4.2 主要特征	253	共聚物	273
8.4.3 应用	255	8.12.10 氟塑料	274
8.5 乳液聚合	255	8.12.11 酚醛树脂	274
8.5.1 体系组成	255	8.12.12 不饱和聚酯	274
8.5.2 乳化剂的作用	256	8.12.13 环氧树脂	275
8.5.3 聚合机理	258	8.12.14 聚醚酰亚胺	275
8.5.4 聚合动力学	260	8.12.15 聚芳醚酮	275
8.5.5 应用	262	8.12.16 聚砜	275
8.6 熔融缩聚	262	8.12.17 聚苯硫醚	275
8.7 溶液缩聚	262	8.12.18 丁苯橡胶	276
8.8 界面缩聚	264	8.12.19 顺丁橡胶	276
8.9 固相缩聚	265	8.12.20 异戊橡胶	276
8.10 其它的聚合方法	266	8.12.21 乙丙橡胶	276
8.10.1 反相悬浮聚合	266	8.12.22 丁腈橡胶	276
8.10.2 微悬浮聚合	266	8.12.23 丁基橡胶	276
8.10.3 反相乳液聚合	266	8.12.24 苯乙烯类热塑性弹性体	277
8.10.4 微乳液聚合	266	8.12.25 聚氨酯	277
8.10.5 无皂乳液聚合	267	8.12.26 聚硅氧烷	278
8.10.6 超浓乳液聚合	267	8.12.27 聚对苯二甲酸乙二醇酯	278
8.10.7 核壳乳液聚合	267	8.12.28 聚酰胺	278
8.10.8 超临界聚合	267	8.12.29 聚丙烯腈	278
8.10.9 模板聚合	268	8.12.30 聚乙烯醇缩甲醛	278
8.10.10 辐射聚合	268	习 题	279
8.10.11 等离子体聚合	268	参考文献	280

第 9 章 聚合物的化学反应	282
9.1 聚合物的反应性及影响因素	282
9.1.1 扩散控速反应	283
9.1.2 溶解度的变化	283
9.1.3 结晶度的影响	283
9.1.4 几率效应	284
9.1.5 邻位基团效应	284
9.2 聚合物侧基的反应	284
9.2.1 纤维素的反应	284
9.2.2 聚醋酸乙烯酯的反应	285
9.2.3 卤代反应	286
9.2.4 芳香烃的取代反应	287
9.2.5 环化反应	288
9.3 交联反应	288
9.3.1 1,3-二烯烃类橡胶的硫化	289
9.3.2 过氧化物交联	291
9.3.3 光致交联反应	291
9.4 接枝聚合及嵌段聚合	296
9.4.1 接枝聚合	297
9.4.2 嵌段聚合	301
9.5 聚合物的降解	305
9.5.1 热降解	305
9.5.2 水解、化学及生物降解	308
9.5.3 氧化降解	308
9.5.4 光降解和光氧化	310
9.6 功能高分子	313
9.6.1 功能高分子的合成	314
9.6.2 反应型功能高分子	315
9.6.3 导电高分子	320
9.6.4 高分子分离膜材料	323
9.6.5 医用高分子材料	327
9.6.6 高吸水性高分子材料	333
[自学内容] 天然高分子	334
习 题	336
参考文献	336

第 1 章 绪 论

1.1 高分子的基本概念

材料、信息、能源是现代文明的三大支柱，其中材料是人类活动的物质基础。通常材料分为金属材料、无机材料、有机高分子材料和复合材料。高分子化学 (polymer chemistry) 是研究高分子化合物合成和反应的一门科学。前者涉及高分子的合成机理、动力学、合成反应与高分子的分子结构、相对分子质量和相对分子质量分布之间关系等领域；后者涉及高分子的化学反应、改性、防老化、回收再利用等领域。

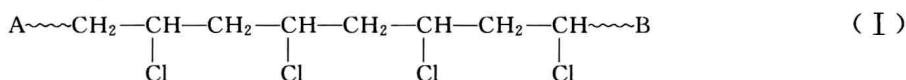
高分子化合物是一种由多种原子通过共价键连接而成的相对分子质量很大的化合物。与小分子化合物相比，高分子化合物有如下特点。

① 价键连接。1920 年，德国的 Staudinger 提出：无论天然高分子还是合成高分子，其形态和特性都可以由具有共价键连接的链式高分子结构来解释。这种共价键连接的长链型的分子结构一直沿用至今。

② 相对分子质量大，一般在 $10^4 \sim 10^6$ 。例如尼龙，相对分子质量为 $1.2 \times 10^4 \sim 1.8 \times 10^4$ ；聚氯乙烯，相对分子质量为 $5 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$ ；顺丁橡胶，相对分子质量为 $25 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ 。相对分子质量超过 10^6 的习惯上称为超高相对分子质量化合物。而相对分子质量在 $10^3 \sim 10^4$ 的一般称为低聚物或齐聚物 (oligomer)。

③ 多种原子。常见高分子化合物多以 C、H、O、N 四种元素组成，少数高分子化合物还含有 S、Cl、P、Si、F 等元素。

对于众多常见的由人工合成的高分子化合物而言，高分子化合物就是一长链状的化合物，是由许多结构相同的、简单的化学结构通过共价键重复连接而成的相对分子质量很大的化合物。例如聚氯乙烯，其分子结构可以写为：



它是由许多相同的 $\text{—CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}}$ 化学结构由共价键重复连接而成。其中贯穿于整个分子的

链称为主链 (main chain)，式中以 “ $\sim$ ” 代表延伸的主链。主链边上如有短的链，称为侧链 (side chain)。主链边上带的基团称为侧基 (side group)，如 —Cl 。主链两端的基团则称为端基 (end group)，如 A、B。

从历史发展看，高分子化合物一般可称为高分子、大分子、聚合物、高聚物等。这些名词在含义上区别不大，经常混用。现在的一个倾向是将化学结构组成多样、排列顺序严格的生物高分子化合物称为高分子或大分子 (macromolecule)；而将具有由相同的化学结构多次重复连接而成的特点的高分子化合物 (如聚氯乙烯) 称为聚合物 (polymer) 或高聚物 (high polymer)。

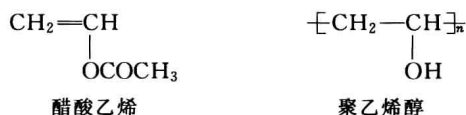
为方便起见，聚氯乙烯的化学结构式 (分子式) 通常写为：



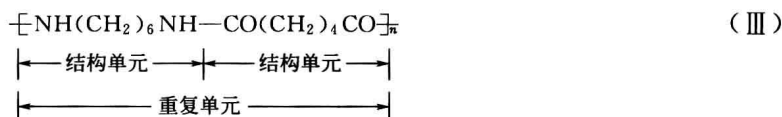
在结构式中,两端的端基(A和B)由于相对分子质量小,对高分子性能影响不大,且结构往往不确定,一般可略去不写。但对一些聚合物,如某些逐步聚合产物(如环氧树脂大分子链两端的环氧基团)、遥爪聚合物(如双端羟基聚丁二烯大分子链两端的羟基)、大分子单体等,其端基是为一定的用途而特定合成的,因此必须写出端基结构。

类似聚氯乙烯这样的聚合物,化学结构式(Ⅱ)中括号内的化学结构称为结构单元(structure unit),由于聚氯乙烯分子链可以看成为结构单元的多次重复构成,因此括号内的化学结构也可称为重复单元(repeating unit)或链节(chain element)。“ n ”代表重复单元的数目,称之为聚合度(degree of polymerization, $\overline{DP}$)。

能够形成聚合物中结构单元的小分子化合物称之为单体(monomer)。例如,聚氯乙烯是由氯乙烯合成的,因此氯乙烯是聚氯乙烯的单体。对比聚氯乙烯结构单元与单体氯乙烯,两者的原子种类、个数相同,仅电子结构改变,因此这类聚合物的结构单元也可称为单体单元(monomer unit)。近年来,越来越多的聚合物是先通过单体聚合形成某种聚合物,再通过该聚合物进一步的化学反应得到的,如聚乙烯醇是由单体醋酸乙烯聚合后再经多步反应合成出的,其结构单元与单体结构相差很大,因而对这类聚合物不宜由结构单元直接推断单体结构,习惯上把其看为由假想单体“乙烯醇”衍生而来。



对由己二酸和己二胺反应(失去小分子水)生成的尼龙66,其化学结构式有着另一特征:



式(Ⅲ)中的结构单元—NH(CH₂)₆NH—和—CO(CH₂)₄CO—比其单体己二酸和己二胺要少一些原子,因此这种结构单元不宜再称为单体单元。另外,结构单元和重复单元(链节)的含义也不再相同。

聚合物的相对分子质量 M 可由式(1-1) 求出:

$$M = nM_0 = \overline{DP} \cdot M_0 \quad (1-1)$$

式中, M_0 代表重复单元的相对分子质量。例如聚苯乙烯的聚合度 $\overline{DP}$ 为 960~3850, $M_0=104$, 则聚苯乙烯的相对分子质量约为 10 万~40 万。尼龙 66 的 $M_0=114+112=226$, 聚合度 $\overline{DP}$ 为 89, 则尼龙 66 的相对分子质量约为 2 万。

有些书中将类似尼龙 66 这样的聚合物中的两种结构单元总数称为聚合度, 记为 $\overline{X}_n$ 。这样对尼龙 66 来说, $\overline{X}_n=2n=2\overline{DP}$, 相对分子质量为:

$$M = \overline{X}_n \cdot \overline{M}_0 = 2n \cdot \overline{M}_0 = 2 \cdot \overline{DP} \cdot \overline{M}_0 \quad (1-2)$$

式中, $\overline{M}_0$ 是重复单元内结构单元的平均相对分子质量。如尼龙 66 的 $\overline{M}_0=(114+112)/2=113$, 已知其相对分子质量为 2 万, 则 $\overline{X}_n \approx 177$ 。当然, 对聚苯乙烯这样的聚合物来说, 其结构单元数与重复单元数相等, 因此 $\overline{X}_n=n=\overline{DP}$, $\overline{M}_0=M_0=104$ 。

1.2 聚合物的命名

高分子化学是一门新兴科学, 面对日益增多的聚合物品种, 至今仍存在着多种命名方法。在此以 2005 年国家公布的“高分子化学命名原则”为准, 对几种常用的高分子化合物

命名方法进行介绍。

1.2.1 高分子化学命名原则

高分子化学的主要命名原则如下。

① 在对聚合物命名时,采用以聚合物产生的过程,即以参与聚合的单体为基础的来源命名法,或以聚合物主链的组成重复结构单元为基础的结构基础命名法,两者可并行使用。对结构复杂但能系统表述的聚合物建议采用结构基础命名法。

② 有机单元、无机单元的命名参照相应化合物命名原则。

③ 采用读写分开的前缀、后缀、中介连接词的汉字或英文符号来命名各种结构不同的聚合物及共聚物。见表 1-1~表 1-4。

表 1-1 前缀词

前缀词	对应英文	前缀词	对应英文
聚	poly	无规(用于共聚物)	random
顺(式)	cis	赤型	erythro
反(式)	trans	苏型	threo
全同立构(或等规)	isotactic	梯型	ladder
间同立构(或间规)	syndiotactic	交联	crosslinked
无规立构(或无规)	atactic	螺旋	spiro
杂同立构(或异规)	heterotactic	体型(或三维)	three-dimensional

表 1-2 后缀词

后缀词	对应英文	后缀词	对应英文
共聚物	copolymer	共混物	blend
嵌段共聚物	block copolymer	互穿(聚合物)网络	interpenetrating polymer network, IPN
接枝共聚物	graft copolymer	离子聚合物(离子聚合物)	ionomer

表 1-3 前缀符号

前缀符号	含义	前缀符号	含义
cis	顺(式)	m(或 meso)	内消旋
trans	反(式)	r(或 racemo)	外消旋

表 1-4 中介连接字符

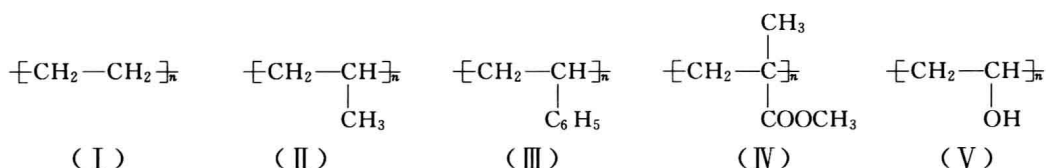
中介连接字符	含义	中介连接字符	含义
-co-	共聚	-stat-	统计共聚
-b-(或-black-)	嵌段共聚	-ran-	无规共聚
-g-(或-graft-)	接枝共聚	-per-	周期性共聚
-alt-	交替共聚		

对常用聚合物的命名一般涉及均聚物、共聚物、立体构型聚合物等几类,这里重点对均聚物的命名进行介绍,其它的将在相应章节给予介绍。

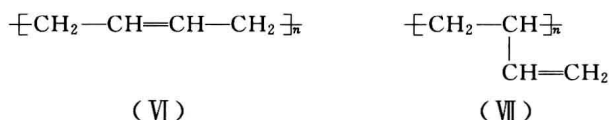
1.2.1.1 来源基础命名法

对加聚产物,在所用单体名称前冠以“聚”字。

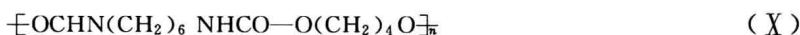
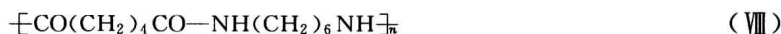
如聚乙烯(Ⅰ)、聚丙烯(Ⅱ)、聚苯乙烯(Ⅲ)、聚甲基丙烯酸甲酯(Ⅳ)。聚乙烯醇(Ⅴ)虽然是由单体醋酸乙烯经过一系列反应得到的,但仍参照聚合物重复单元结构,以假想单体“乙烯醇”的名称进行命名。



同一种单体，当反应方法和条件不同时可得到多种结构（如结构异构、立体异构、光学异构等）的聚合物时，需加适当前缀给予进一步说明。如丁二烯单体，在不同的反应方法和条件下，可得到聚 1,4-丁二烯（Ⅵ）和聚 1,2-丁二烯（Ⅶ）：



对缩聚产物，在其对应的有机化合物结构类别前冠以“聚”字。如由己二酸和己二胺反应生成的聚合物，根据其化学结构式称为聚己二酰己二胺（Ⅷ），由对苯二甲酸和乙二醇反应生成的聚合物称为聚对苯二甲酸乙二（醇）酯（Ⅸ），由二异氰酸己二酯与丁二醇反应生成的聚合物称为聚己二氨基甲酸丁二（醇）酯（Ⅹ）。



1.2.1.2 结构基础命名法

先对重复单元按有机化合物命名（如结构复杂可加括号），再在前面冠以“聚”字。关于重复单元的选定要遵照以下原则。

① 找出组成重复单元的一切可能结构式。

② 按优先顺序的规定确定其结构式。

③ 各基团的优先顺序是：杂环>杂链>碳环。

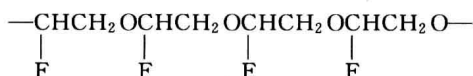
④ 各种杂环的优先顺序是：氮环>环数最多的环>有最大单环的环>杂原子数多的环>杂原子种类多的环>杂原子优先顺序高的环>其余。

⑤ 杂链中杂原子的优先顺序为：O>S>Se>Te>N>P>As>Sb>Bi>Si>Ge>Sn>Pb>B>Hg。

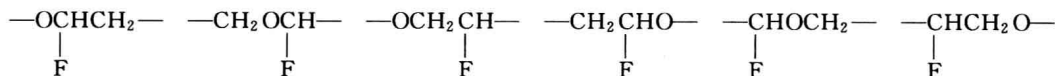
⑥ 对于碳环的优先顺序是：环数最多的环>有大单环的环>在同类环中原子数最多的环>氢化度最小的环>其余。

⑦ 在其它条件相同的情况下，取代基的位标数值小的优于大的，简单的优于复杂的。

如下述聚合物：



该聚合物组成的重复单元可以有以下 6 种：



按上述优先顺序只能选出第一种，命名为“聚（氧-1-氟亚乙烯）”。

典型的加聚物的命名列于表 1-5，缩聚物列于表 1-6。

表 1-5 典型加聚物的命名

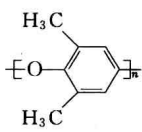
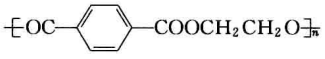
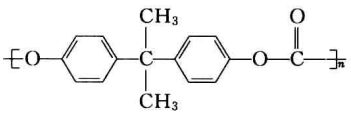
单 体	单体结构	聚合物结构	来源基础命名法名称	结构基础命名法名称
乙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$	聚乙烯	聚亚甲基 ^①
丙 烯	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚丙烯	聚亚丙基
苯乙烯	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	聚苯乙烯	聚(1-苯基亚乙基)
氯乙烯	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	聚氯乙烯	聚(1-氯亚乙基)
偏二氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	$[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]_n$	聚偏二氯乙烯	聚(1,1-二氯亚乙基)
氟乙烯	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{F} \end{array}$	聚氟乙烯	聚(1-氟亚乙基)
四氟乙烯	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$	聚四氟乙烯	聚三氟亚甲基 ^①
丙烯腈	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{CN} \end{array}$	聚丙烯腈	聚(1-氰基亚乙基)
丙烯酸	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	聚丙烯酸	聚(1-羧基亚乙基)
丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	聚丙烯酸甲酯	聚[1-(甲氧羰基)亚乙基]
甲基丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{C}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	聚甲基丙烯酸甲酯	聚[1-(甲氧羰基)-1-甲基亚乙基]
丙烯酰胺	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	聚丙烯酰胺	聚[1-(氮羰基)亚乙基]
醋酸乙烯酯	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	聚醋酸乙烯酯	聚(1-乙酰氧基亚乙基)
乙烯醇 ^②	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{OH} \end{array}$	聚乙烯醇 ^②	聚(1-羟基亚乙基)
乙烯基烷基醚	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{OR} \end{array}$	聚乙烯基烷基醚	聚(1-烷氧基亚乙基)
异丁烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{C}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚异丁烯	聚(1,1-二甲基亚乙基)
丁二烯 ^③	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$	聚丁二烯 ^③	聚(1-亚丁烯基)
氯丁二烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	聚氯丁二烯	聚(1-氯-1-亚丁烯基)
异戊二烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} [-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚异戊二烯	聚(1-甲基-1-亚丁烯基)

① 根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 规定, 组成重复单元分别为“亚甲基”、“二氟亚甲基”。

② 乙烯醇为假设单体, 因不稳定而转变为乙醛, 因此聚乙烯醇是通过聚醋酸乙烯酯醇解得到的。

③ 二烯烃按 1,4-聚合, 得到相应的 1,4-聚合物。

表 1-6 典型缩聚物的命名

聚合物结构	来源基础命名法名称	结构基础命名法名称
	聚(2,6-二甲基对苯醚)	聚(氧-2,6-二甲基-1,4-亚苯基)
	聚对苯二甲酸乙二酯	聚(氧亚乙基氧对苯二甲酰)
	双酚 A 型聚碳酸酯	聚(碳酸二氧-1,4-亚苯基亚异丙基-1,4-亚苯基)
$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_n$	聚己二酰己二胺	聚(亚氨乙二酰亚氨六亚甲基)
$[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_n$	聚(ϵ -己内酰胺)	聚[亚氨基-(1-氧代六亚甲基)]

从实际使用情况看,来源基础命名法由于简单、使用时间长而广为人们采用,结构基础命名法同下面介绍的系统命名法一样,准确但复杂。

1.2.2 系统命名法

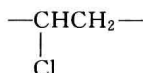
为避免因聚合物命名中的一物多名或不确切而带来的混乱,国际纯粹与应用化学联合会于 1972 年提出一个以结构为基础的系统命名法。命名的基本规则是:

- ① 确定最小的结构重复单元 (CRU);
- ② 排好结构重复单元中次级单元的顺序;
- ③ 根据 IUPAC 有机化合物的命名规则命名最小结构重复单元;
- ④ 在该名称前面加上“聚”字。

次级单元的排列规则为:

- ① 杂环>杂原子或是包含杂原子的无环次级单元>碳环>碳链;
- ② 尽量使取代基位置最小;
- ③ 最大次级单元到第二级单元距离最小。

以聚氯乙烯为例,按 IUPAC 的系统命名法其次级单元应写为:



故应称为聚(1-氯代乙烯)。聚丁二烯的次级单元为:



则应称为聚(1-亚丁烯基)。

IUPAC 的系统命名法虽然严谨,但十分复杂,IUPAC 并不反对继续使用比较流行的以单体为基础的较清楚的命名法,但希望在学术交流中尽量使用系统名称。

1.2.3 以聚合物的结构特征命名

针对某些聚合物大分子链上含有相同的特征结构的特点,以特征结构命名。如将主链中含有—O—结构的一类聚合物称为聚醚。类似的有聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚脲、聚砜等。表 1-7 列出了一些典型的聚合物名称。

以这种方法命名的聚合物往往是指一大类聚合物,而不在于具体分子结构和单体来源,因而具有简单、综合性强的特点。

表 1-7 以聚合物的典型结构特征命名

类型	聚合物	重复单元	原料
聚醚 —O—	聚甲醛	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	HCHO 或 $(\text{CH}_2\text{O})_3$
	聚环氧乙烷	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ O
	聚双(氯甲基) 环丁烷	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2-\text{CH}_2-$	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2-\text{CH}_2-$ H ₂ C—O
	聚二甲苯基亚 苯基氧	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4-\text{O}-$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4-\text{OH}$
	环氧树脂	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ + $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2\text{Cl}$
聚酯 —OCO—	涤纶	$-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	聚碳酸酯	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + \text{COCl}_2$
	不饱和树脂	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CHCO}-$	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$
	醇酸树脂	$-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	$\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$
聚酰胺 —NHCO—	尼龙 66	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
	尼龙 6	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	$\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$
聚氨酯 —NHOCO—		$-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$
聚脲 —HNCONH—		$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}-$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 + \text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$
聚砒 —SO ₂ —		$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ + $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$