

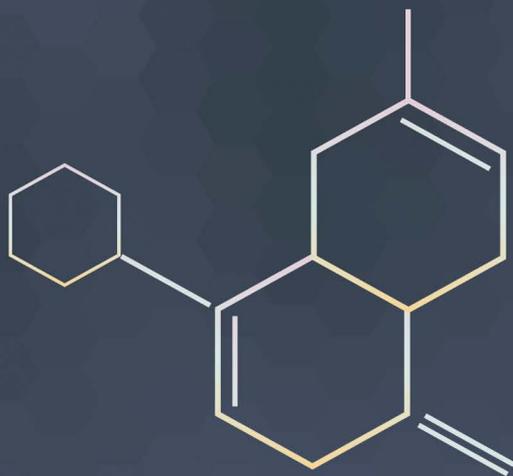


# 高分子化学

G A O F E N Z I H U A X U E



杨柳涛 戴 勋 主编



四川大学出版社

# 高分子化学

G A O F E N Z I H U A X U E

杨柳涛 戴 勋 主编



四川大学出版社

责任编辑:梁平  
责任校对:马爱萍  
封面设计:墨创文化  
责任印制:王炜

### 图书在版编目(CIP)数据

高分子化学 / 杨柳涛, 戴勋主编. — 成都: 四川大学出版社, 2015. 11

ISBN 978-7-5614-9151-5

I. ①高… II. ①杨… ②戴… III. ①高分子化学  
IV. ①O63

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 279865 号

### 书名 高分子化学

---

主 编 杨柳涛 戴 勋  
出 版 四川大学出版社  
地 址 成都市一环路南一段 24 号 (610065)  
发 行 四川大学出版社  
书 号 ISBN 978-7-5614-9151-5  
印 刷 四川永先数码印刷有限公司  
成品尺寸 185 mm×260 mm  
印 张 15  
字 数 362 千字  
版 次 2015 年 12 月第 1 版  
印 次 2015 年 12 月第 1 次印刷  
定 价 32.00 元

◆ 读者邮购本书, 请与本社发行科联系。  
电话: (028)85408408 / (028)85401670 /  
(028)85408023 邮政编码: 610065

◆ 本社图书如有印装质量问题, 请  
寄回出版社调换。

◆ 网址: <http://www.scup.cn>

---

版权所有◆侵权必究

# 前 言

本书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研究生、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方法的参考书。

本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，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。二是注重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。三是注重兴趣的培养。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。概论一章，主要介绍高分子化学的一些主要概念；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；自由基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、配位聚合则侧重于聚合机理、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。

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

编 者

# 目 录

第 1 章 概论 .....	( 1 )
1.1 高分子的基本概念 .....	( 1 )
1.2 聚合反应 .....	( 4 )
1.3 聚合物的类型 .....	( 6 )
1.4 聚合物的命名 .....	( 8 )
1.5 高分子科学简史 .....	( 16 )
第 2 章 开环聚合 .....	( 19 )
2.1 概述 .....	( 19 )
2.2 内酯的聚合 .....	( 21 )
2.3 内酰胺的聚合 .....	( 23 )
2.4 环醚的聚合 .....	( 27 )
2.5 聚硅氧烷 .....	( 33 )
2.6 共聚反应 .....	( 35 )
第 3 章 自由基聚合 .....	( 40 )
3.1 自由基聚合机理 .....	( 40 )
3.2 引发剂和引发反应 .....	( 44 )
3.3 聚合反应速率 .....	( 51 )
第 4 章 自由基共聚合 .....	( 68 )
4.1 引言 .....	( 68 )
4.2 二元共聚物的组成 .....	( 70 )
4.3 Q-e 概念和 Q-e 方程 .....	( 78 )
4.4 单体与自由基的活性 .....	( 80 )
4.5 共聚速率 .....	( 88 )
第 5 章 离子聚合 .....	( 91 )
5.1 离子聚合特征 .....	( 91 )
5.2 阴离子聚合 .....	( 92 )
5.3 阳离子聚合 .....	( 106 )
第六章 逐步聚合 .....	( 116 )
6.1 概述 .....	( 116 )
6.2 逐步聚合反应单体 .....	( 121 )

6.3	线形逐步聚合反应	(123)
6.4	非线形逐步聚合反应	(143)
<b>第7章</b>	<b>配位聚合</b>	(148)
7.1	聚合物的立体异构	(148)
7.2	Ziegler-Natta 催化剂	(156)
7.3	丙烯的配位聚合	(163)
<b>第8章</b>	<b>功能高分子</b>	(168)
8.1	功能高分子的内涵与分类	(168)
8.2	特殊化学功能高分子	(169)
8.3	树枝状聚合物与超支化聚合物	(175)
8.4	导电高分子	(179)
<b>第9章</b>	<b>聚合物的化学反应</b>	(191)
9.1	聚合物的反应性及影响因素	(191)
9.2	高聚物侧基的化学反应	(193)
9.3	聚合物主链反应	(198)
9.4	降解与老化	(203)
<b>第10章</b>	<b>21世纪高分子科学前沿进展</b>	(217)
10.1	高分子科学各学科研究前沿	(217)
10.2	超分子化学与自组装超分子聚合物	(218)
10.3	人工器官用高分子材料	(221)
10.4	分子识别聚合物	(223)
10.5	含多巴胺贻贝仿生聚氨酯超强黏合剂	(227)
10.6	纳米高分子材料	(227)
10.7	酶催化聚合	(229)
<b>参考文献</b>		(232)

# 第 1 章 概论

## 1.1 高分子的基本概念

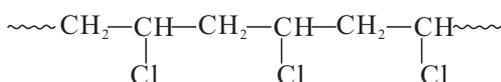
高分子又称聚合物分子或大分子，其分子结构是由许多重复单元通过共价键有规律地连接而成的，具有高的分子量，其中的重复单元是由相应的小分子（事实上的或假想的）衍生而来。如聚氯乙烯分子是由许多重复单元  $\text{—CH}_2\text{—CH—}$  组成，该重复单



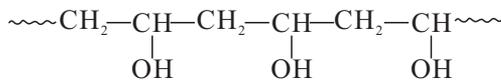
元是由相应的小分子氯乙烯  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$  衍生而来；聚乙烯醇分子同样也是由许多重复单元  $\text{—CH}_2\text{—CH—}$  组成，但由于现实中不存在乙烯醇，该聚合物实际上并不能由乙



烯醇聚合而成，而是由聚乙酸乙烯酯醇解得来的，但概念上可看作是由乙烯醇这一假想的小分子衍生而来。



聚氯乙烯



聚乙烯醇

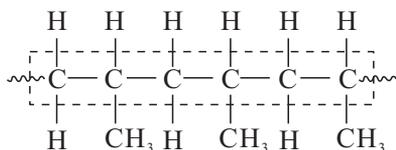
高的分子量是相对于一般的小分子化合物而言，但并没有严格的界定，一般将分子量为  $10^4 \sim 10^6$  的聚合物分子叫高聚物分子，而将分子量低于  $10^4$  的聚合物分子叫低聚物分子，它们各有特性和相应的应用领域，都是高分子科学的研究对象。

由许多单个高分子（聚合物分子）组成的物质称高分子化合物或聚合物。严格而言，高分子（或聚合物分子）与高分子化合物（或聚合物）是两个不同层面上的概念，高分子（或聚合物分子）是分子层面上的概念，指的是单个的分子，而高分子化合物（或聚合物）则是物质层面上的概念，指的是由许多单个的高分子所组成的物质。但在实际应用中，常常并不对两者加以区分。

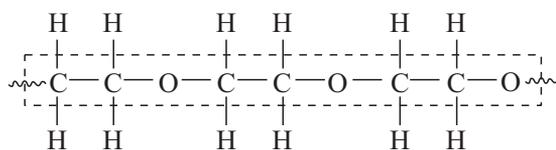
所有的高分子都是由小分子通过一定的化学反应衍生而来的，由小分子生成高分子的反应过程叫聚合反应。能够进行聚合反应，并在聚合反应后构成所得高分子的基本结构组成单元的小分子叫单体分子。一个聚合反应体系中可以只有一种单体，也可以有两种及以上的单体。

高分子可看作是由许多重复单元所组成的长链，长链上有时会分布一些分支，长链

的主干部分称为高分子的主链，分支部分称为高分子的支链。组成高分子主链骨架的单个原子称为链原子，如聚丙烯的链原子全是碳原子，而聚乙二醇的链原子则包括碳原子和氧原子。

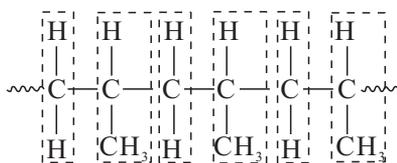


聚丙烯的链原子

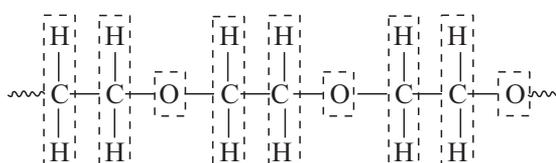


聚丙烯的链原子子

由链原子及其所连接的原子或取代基组成的原子或原子团称为链单元，如聚丙烯主链上的链原子 C 及其所连接的 H 和 CH<sub>3</sub> 组成两种链单元—CH<sub>2</sub>—和—CH(CH<sub>3</sub>)—。相似地，聚乙二醇的链原子 C 及其所带的 H 组成链单元—CH<sub>2</sub>—，而链原子 O 上不带取代基，因而它单独组成一个链单元，如虚线框所示：

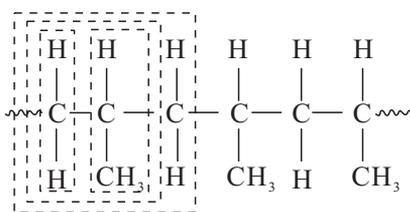


聚丙烯的链原子



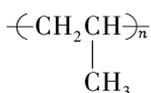
聚丙烯的链原子子

构成高分子主链结构组成的单个原子或原子团称为结构单元，它可包含一个或多个链单元。以聚丙烯为例，—CH<sub>2</sub>—既是一个链单元，也是一个结构单元，同样，—CH(CH<sub>3</sub>)—既是一个链单元也是一个结构单元，两者又共同组成一个更大的结构单元—CH<sub>2</sub>—CH(CH<sub>3</sub>)—，依次类推。但其所带的—CH<sub>3</sub> 是侧基团，它单独并不能构成一个链单元或结构单元。

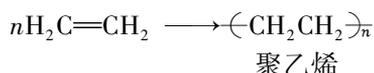


聚丙烯的链原子子

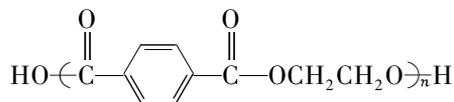
每个高分子都是由许许多多重复的结构单元所组成的，重复组成高分子分子结构的最小的结构单元称为重复结构单元 (Constitutional Repeating Unit, CRU)。以聚丙烯为例，其分子结构中的重复单元既可以看作是一—CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)—，也可以看作是一—CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)—CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)—，甚至更大，但重复结构单元就定义为其中最小的重复单元，即—CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)—。在写高分子结构式时，为了简单起见，常用重复结构单元加括号再在括号右下角加下标 *n* 来表示，下标 *n* 代表高分子中所含的重复结构单元的数目，如聚丙烯的结构式可写为：



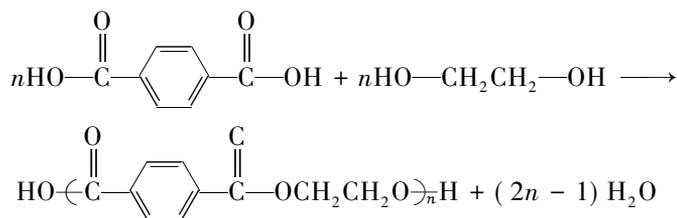
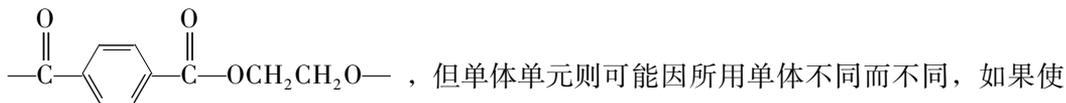
高分子是由单体分子经由聚合反应衍生而来的，高分子分子结构中由单个单体分子衍生而来的最大的结构单元称为单体单元。单体单元与重复结构单元不同，单体单元是一个基于聚合反应过程的概念，而重复结构单元是基于高分子分子结构的概念。如聚乙烯由乙烯聚合而成：



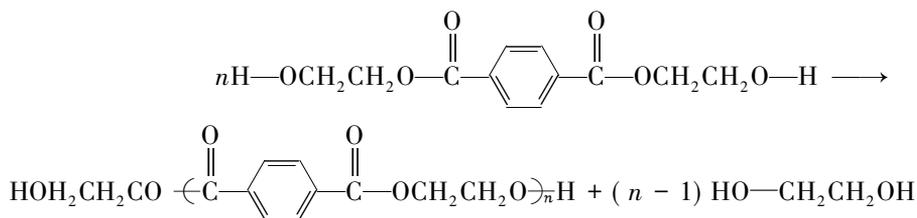
其单体单元为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ，而其重复结构单元则为 $-\text{CH}_2-$ ，但在写聚乙烯结构式时，习惯上还是以其单体单元来表示，聚四氟乙烯亦如此。由于重复结构单元是基于高分子分子结构的概念，因此同种高分子的重复结构单元是相同的，与所用单体无关；单体单元则不同，同种高分子由不同单体合成时，其单体单元就可能不一样。如聚对苯二甲酸乙二醇酯的结构式为：



不管它由何种单体聚合而成，其重复结构单元始终是



那么两种单体相应地生成两种对应的单体单元，分别为  $-\text{C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)-}$  和  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ；假设聚合反应时用的是对苯二甲酸二乙二醇酯一种单体，即：



聚合体系只有一种单体，因此只会生成一种单体单元，其结构与重复结构单元相同。

单个聚合物分子中所含单体单元的数目称为该聚合物分子的聚合度。与单体单元相

似，它也是一个基于聚合反应过程的概念，即使是同一聚合物，也可能因使用的单体不同而具有不同的聚合度。以上述聚对苯二甲酸乙二醇酯为例，当由对苯二甲酸和乙二醇两种单体合成时，其聚合度应是两种单体单元的数目之和，由于每个重复结构单元含有两个单体单元，因此其聚合度为重复结构单元数的两倍，即  $2n$ ；而当用对苯二甲酸乙二醇酯一种单体合成时，所得聚合物分子的单体单元与重复结构单元相同，因此其聚合度与重复结构单元数相同，都为  $n$ 。虽然对于一般的聚合物应用，细究其聚合度的这种差异没有实际意义，但是对于聚合物合成反应的控制却是非常重要的。

高分子链的末端结构单元称为末端基团，由于聚合物的分子量很大，末端基团相对于整个高分子而言是很小的组成单元，而且通常是未知的，因此若非需要特别指出末端基团，在书写高分子的结构式时，常忽略不写。假如高分子的末端基团是反应性的，能进一步进行聚合反应，这样的高分子称为遥爪高分子或预聚物分子，其反应性末端基团常常是有目的地引入的。预聚物在分子设计合成与应用上具有非常重要的意义。

## 1.2 聚合反应

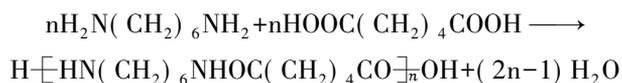
由低分子单体合成聚合物的反应总称聚合反应，聚合反应曾有两种重要分类方案。

### 1.2.1 按单体-聚合物结构变化分类

20 世纪 30 年代，Carothers 曾按聚合过程中单体-聚合物的结构变化，将聚合反应分成缩聚和加聚两类。随着高分子化学的发展，目前还可以增列开环聚合，即下列三类聚合反应并列：官能团间的缩聚、双键的加聚、环状单体的开环聚合。

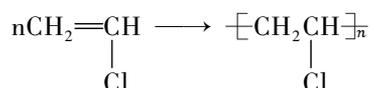
#### 1. 缩聚

缩聚是缩合聚合的简称，是官能团单体多次缩合成聚合物的反应，除形成缩聚物外，还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生。缩聚物的结构单元要比单体少若干原子，如己二胺和己二酸反应生成聚己二酰己二胺（尼龙-66）就是缩聚的典型例子。



#### 2. 加聚

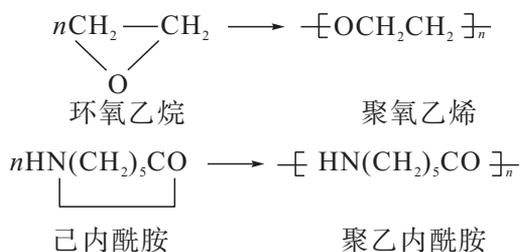
烯类单体  $\pi$  键断裂后加成聚合起来的反应称作加聚，产物称作加聚物，如氯乙烯加聚生成聚氯乙烯。加聚物结构单元的元素组成与其单体相同，仅仅是电子结构有所变化，因此加聚物的分子量是单体分子量的整数倍。



烯类加聚物多属于碳链聚合物。单烯类聚合物（如聚苯乙烯）为饱和聚合物，而双烯类聚合物（如聚异戊二烯）大分子中留有双键，可进一步反应。

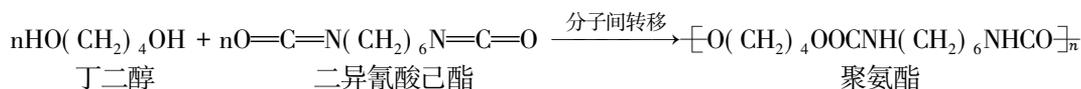
## 3. 开环聚合

环状单体  $\sigma$  键断裂而后聚合成线形聚合物的反应称作开环聚合。杂环开环聚合物是杂链聚合物，其结构类似缩聚物；反应时无低分子副产物产生，又有点类似加聚。例如环氧乙烷开环聚合成聚氧乙烯，己内酰胺开环聚合成聚己内酰胺（尼龙-6）。

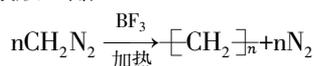


除以上三大类之外，还有多种聚合反应，如聚加成、消去聚合、异构化聚合等，但都很难归入上述分类方案中去，待发展到足够程度，再来考虑归属问题。

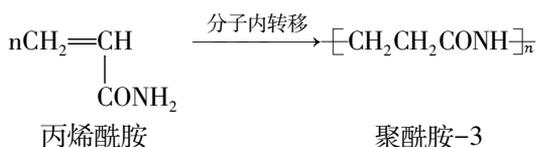
聚加成



消去聚合



异构化聚合



## 1.2.2 按聚合机理分类

20世纪50年代，Flory根据机理和动力学，将聚合反应另分成逐步聚合和连锁聚合两大类。这两类聚合反应的转化率和聚合物分子量随时间的变化均有很大的差别。

## 1. 逐步聚合

多数缩聚和聚加成反应属于逐步聚合，其特征是低分子转变成高分子是缓慢逐步进行的，每步反应的速率和活化能大致相同。两单体分子反应，形成二聚体；二聚体与单体反应，形成三聚体；二聚体相互反应，则形成四聚体。反应早期，单体很快聚合成二、三、四聚体等低聚物。短期内单体转化率很高，但基团的反应程度却很低。随后，低聚物间继续相互缩聚，分子量缓慢增加，直至基团反应程度很高（>98%）时，分子量才达到较高的数值，如图1-1中的曲线3。在逐步聚合过程中，体系由单体和分子量递增的系列中间产物组成。

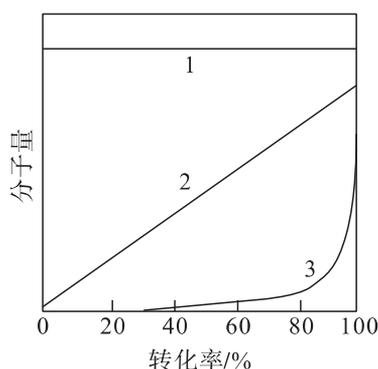


图 1-1 分子量-转化率关系图

1-自由基聚合; 2-活性阴离子聚合; 3-缩聚反应

## 2. 连锁聚合

多数烯类单体的加聚反应属于连锁聚合。连锁聚合从活性种开始，活性种可以是自由基、阴离子或阳离子，因此有自由基聚合、阴离子聚合和阳离子聚合。连锁聚合历程由链引发、链增长、链终止等基元反应组成，各基元反应的速率和活化能差别很大。链引发是活性种的形成，活性种与单体加成，使链迅速增长，活性种的破坏就是链终止。自由基聚合过程中，低转化阶段分子量变化不大，如图 1-1 中的曲线 1；除微量引发剂外，体系始终由单体和高分子量聚合物组成，没有分子量递增的中间产物，转化率却随时间而增大，单体则相应减少。活性阴离子聚合的特征是分子量随转化率的增大而线性增加，如图 1-1 中的曲线 2。

根据聚合机理特征，可以按照不同规律来控制聚合速率、分子量等重要指标。

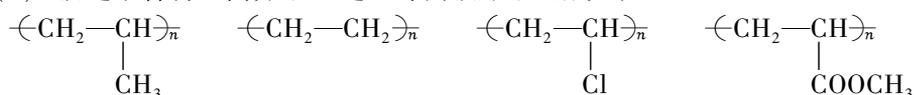
## 1.3 聚合物的类型

迄今为止，尚没有简单而又严格的聚合物分类方法，根据聚合物的特点不同进行分类是常用的方法，下面作一介绍。

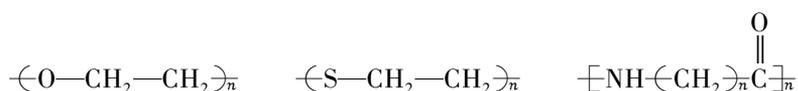
### 1.3.1 按主链的组成分类

常见的聚合物是以碳原子为主链，除此以外，其他原子如氮、氧、硅和磷也可以组成主链。根据主链的组成，可将聚合物分为如下三类：

(1) 碳链聚合物：高分子主链全部由碳原子组成。如



(2) 杂链聚合物：高分子主链除了碳原子外，还含有 N、O 和 S 等杂原子。如



(3) 元素有机聚合物: 高分子主链没有碳原子, 完全由 Si、O、N、B 和 S 等组成, 但是 Si 和 N 等原子上的取代基可为有机基团, 如  $\text{CH}_3$ —、 $\text{C}_2\text{H}_5$ —等, 这一类聚合物通常称为元素有机聚合物。



### 1.3.2 按聚合物的性能和用途分类

(1) 橡胶: 这一类聚合物在外力作用下会产生较大的可逆形变 (形变范围通常为 500%~1000%), 这就要求聚合物完全无定形, 且有轻微交联, 例如聚 (顺-异戊二烯)。

(2) 纤维: 具有高的抗拉断强度和小的形变, 这就要求聚合物高度结晶, 分子间有强的相互作用力, 如氢键和偶极力等。用作纤维的聚合物有聚 (己二酰己二胺) 和聚 (对苯二甲酸乙二醇酯) 等。

(3) 塑料: 其力学性能和行为在橡胶和纤维之间, 可分为硬塑料和软塑料。硬塑料具有较高的抗形变能力。

表 1-1 列出不同聚合物的用途, 可见有的聚合物如聚异戊二烯只能作橡胶, 聚丙烯腈只能作纤维, 但是有的聚合物如聚氯乙烯既可作塑料又可作橡胶。

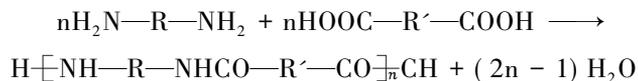
表 1-1 不同聚合物的用途

橡胶	橡胶或塑料	塑料	塑料或纤维	纤维
聚异戊二烯	聚苯乙烯	聚乙烯	聚酰胺	聚丙烯腈
聚异丁烯	聚氯乙烯	聚四氟乙烯	聚酯	
	聚氨酯	聚甲基丙烯酸甲酯	聚丙烯	
	聚硅氧烷	酚醛树脂		
		脲醛树脂		
		三聚氰胺-甲醛树脂		

### 1.3.3 按聚合物的组成和结构分类

Carothers 根据聚合物和单体组成上的差别, 将聚合物分为缩聚物和加成聚合物。

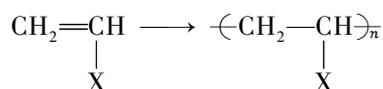
(1) 缩聚物: 通常, 双官能团单体, 如二元胺和二元酸进行缩聚反应, 会失去小分子, 例如  $\text{H}_2\text{O}$ , 得到聚合物, 如下列反应所示:



式中 R 和 R' 可为脂肪或芳香族基团, 聚合物中结构单元和单体二元胺、二元酸的组成是有差别的。某些天然高分子, 如纤维、淀粉、羊毛和丝等划归为缩聚物。

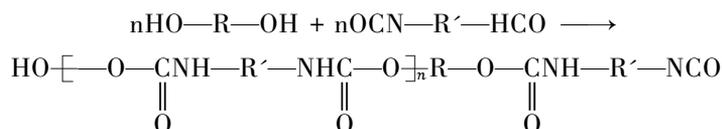
(2) 加成聚合物: 烯类单体经自由基聚合、离子型聚合和配位聚合形成聚合物的

过程中，没有失去小分子，得到的聚合物为加成聚合物，其反应如下。它的重复结构单元与单体的组成是一致的。



式中 X 可为 H、烷基、芳基、酯基或腈基等。

随着高分子学科的发展，这一分类方法显现很多局限性，例如，二元醇与二异氰酸酯反应生成聚氨酯的过程中没有失去小分子，其反应如下：



上面的反应显然不服从链式聚合反应规律，而遵循逐步聚合反应。所以，本书中不再用缩聚反应，而用逐步聚合反应。同时，把涉及不同官能团之间反应的所有聚合反应，都归属于逐步聚合反应，因为这类聚合反应，除极少数外，都服从逐步聚合反应规律。

## 1.4 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。

### 1.4.1 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) 采用写读分开的前缀、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 1-2~表 1-5。

表 1-2 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

续表1-2

前缀词	对应英文	前缀词	对应英文
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)	tree-dimensional

表 1-3 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 (离聚物)	ionomer

表 1-4 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

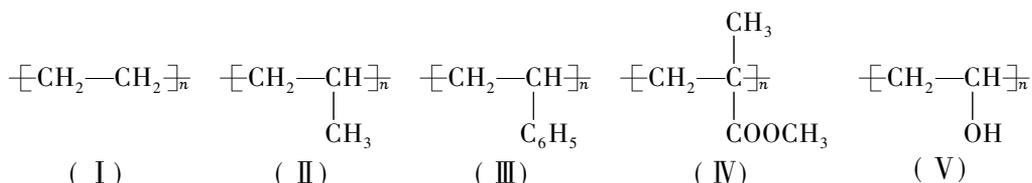
表 1-5 中介连接字符

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		

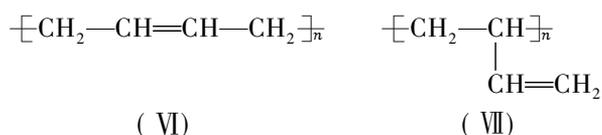
对常用聚合物的命名一般涉及均聚物、共聚物、立体构型聚合物等几类, 这里重点对均聚物的命名进行介绍, 其他的将在相应章节给予介绍。

### 1. 来源基础命名法

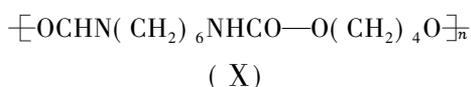
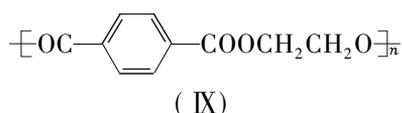
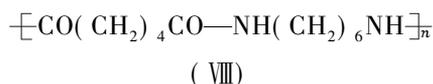
对加聚产物, 在所用单体名称前冠以“聚”字。如聚乙烯 (I)、聚丙烯 (II)、聚苯乙烯 (III)、聚甲基丙烯酸甲酯 (IV)。聚乙烯醇 (V) 虽然是由单体醋酸乙烯经过一系列反应得到的, 但仍参照聚合物重复单元结构, 以假想单体乙烯醇的名称进行命名。



同一种单体, 在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) 的聚合物情况下, 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）。

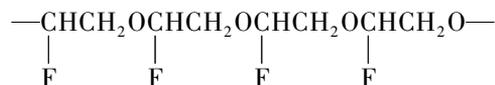


## 2. 结构基础命名法

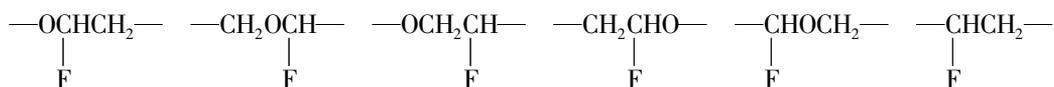
先对重复单元按有机化合物命名（如结构复杂可加括号），再在前面冠以“聚”字。关于重复单元的选定要遵照以下原则：

- (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) 在其他条件相同的情况下，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）。

典型加聚物的命名列于表 1-6，缩聚物列于表 1-7。

表 1-6 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 <sup>①</sup>
丙烯	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $ $ $\text{CH}_3$	聚丙烯	聚亚丙基
苯乙烯	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $ $ $\text{C}_6\text{H}_5$	聚苯乙烯	聚(1-苯基亚乙基)
氯乙烯	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $ $ $\text{Cl}$	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	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{F} \end{array}$	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $ $ $\text{F}$	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	聚二氟亚甲基 <sup>①</sup>
丙烯腈	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CN} \end{array}$	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $ $ $\text{CN}$	聚丙烯腈	聚(1-氰基亚乙基)
丙烯酸	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $ $ $\text{COOH}$	聚丙烯酸	聚(1-羧基亚乙基)
丙烯酸甲酯	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $ $ $\text{COOCH}_3$	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	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $ $ $\text{CONH}_2$	聚丙烯酰胺	聚[1-(氨基羰基)亚乙基]
醋酸乙烯酯	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $ $ $\text{OCOCH}_3$	聚醋酸乙烯酯	聚(1-乙酰氧基亚乙基)
乙烯醇 <sup>②</sup>	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $ $ $\text{OH}$	聚乙烯醇 <sup>②</sup>	聚(1-羟基亚乙基)
乙烯基烷基醚	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{OR} \end{array}$	$[-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ $ $ $\text{OR}$	聚乙烯基烷基醚	聚(1-烷氧基亚乙基)