

— 高等学校教材 —

有机高分子化合物

王进生 严敦熹 阮金望编

高 等 教 育 出 版 社

高等学校教材



有机高分子化合物

王进生 严敦熹 阮金望编

高等教育出版社

本书基本上按照 1962 年制订的高等工业学校普通化学教学大纲及该大纲推荐的普通化学教本编写而成。全书分三章。第一章由王进生执笔，将与有机高分子化合物有关的主要有机化合物作了简单的叙述；第二章由严敦熹执笔，综述有机高分子化合物的命名、分类、特征以及形成的原理和方法；第三章由阮金望执笔，论及若干重要有机高分子化合物的制法、性质及用途。每章之末列有若干中文参考书目。全书由王进生负责整理定稿。

本书可供高等工业学校学习普通化学的学生作教学参考书之用，也可供具有高中毕业水平及对有机高分子化合物感兴趣的人员（包括学过普通化学的大学高年级学生）阅读，对担任普通化学的教师也有参考价值。

有机高分子化合物

王进生 严敦熹 阮金望编

北京市书刊出版业营业许可证出字第 119 号

高等教育出版社出版（北京景山东街）

人民教育印刷厂印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 13010·1205 开本 850×1168 $\frac{1}{32}$ 印张 2 $\frac{1}{16}$

字数 51,000 印数 0,001—5,000 定价（5）¥0.26

1965 年 9 月第 1 版 1965 年 9 月北京第 1 次印刷

序

本书基本上按照 1962 年制订的高等工业学校本科五年制非化工非冶金类专业适用的“普通化学教学大纲”和该大纲推荐的三部普通化学教本(李博达等编《普通化学》、高等工业学校普通化学编写组编《普通化学》及格林卡等编著《普通化学》)编写而成,供学习普通化学的学生及学过普通化学的高年级学生参考之用,也可供普通化学教师参考。

全书分为三章。第一章将与有机高分子化合物有关的主要有机化合物的化学作简单的叙述,替下面的章节打好基础。第二章扼要地综论有机高分子化合物的特征及形成的原理和方法,替第三章的叙述做好准备。尽量避免应用较深的物理化学知识,因为这些知识不易被一年级学生所接受。对某些术语,用注解的方式作了简单的说明。第三章论及若干种重要的有机高分子化合物的制法、性质及用途。

在每章末尾,列出了若干中文参考书目,便利读者作进一步钻研之用。本书内容大多采自这些书籍,编者在这里向这些著作的著者们致谢。

在编写过程中,承杨士林、孙以实、周昕等同志提出许多宝贵的意见,从而纠正了本书的错误和缺点,编者在此表示谢意。

本书第一章由王进生执笔,第二章由严敦燝执笔,第三章由阮金望执笔,最后由王进生负责整理定稿。限于水平,书内一定还有不少缺点和错误,欢迎读者指正。

编者 1963 年 8 月

目 录

序	v
第一章 有机化合物	1
§ 1-1 有机化合物的分类	1
§ 1-2 不饱和脂肪烃	4
§ 1-3 醇和酚	6
§ 1-4 胺	9
§ 1-5 羧酸	11
§ 1-6 有机硅化合物	12
参考书	14
第二章 有机高分子化合物总论	15
§ 2-1 有机高分子化合物的涵义	15
§ 2-2 高聚物的多分散性、聚合度及平均分子量	17
§ 2-3 高聚物的分类及命名	18
§ 2-4 高聚物的结构特点	19
§ 2-5 高分子链的柔韧性	22
§ 2-6 线型非晶相高聚物的物理状态	23
§ 2-7 加聚反应	26
一、游离基加聚反应	26
二、离子加聚反应	28
§ 2-8 加聚反应的方法	30
§ 2-9 共聚反应	32
§ 2-10 缩聚反应	32
一、分类	33
二、反应历程	33
§ 2-11 缩聚反应的方法	35
§ 2-12 共缩聚反应	35
§ 2-13 高聚物的陈化	36
参考书	38
第三章 有机高分子化合物分论	39
§ 3-1 聚乙烯	39
§ 3-2 聚氯乙烯	40

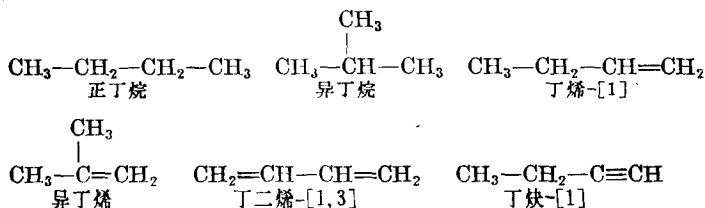
§ 3-3 聚苯乙烯·····	42
§ 3-4 聚乙烯醇缩醛·····	43
§ 3-5 聚甲基丙烯酸甲酯·····	45
§ 3-6 聚酰胺·····	47
§ 3-7 酚醛树脂·····	49
§ 3-8 脲醛树脂·····	53
§ 3-9 聚酯树脂·····	55
一、聚对-苯二甲酸乙二酯·····	56
二、醇酸树脂·····	56
三、不饱和聚酯树脂·····	57
§ 3-10 环氧树脂·····	58
§ 3-11 天然橡胶·····	60
§ 3-12 合成橡胶·····	63
一、丁钠橡胶·····	63
二、丁苯橡胶·····	64
三、氯丁橡胶·····	65
四、丁腈橡胶·····	66
五、异丁橡胶·····	67
§ 3-13 聚硅氧烷·····	68
一、硅油·····	68
二、硅树脂·····	69
三、硅橡胶·····	70
参考书·····	70

第一章 有机化合物

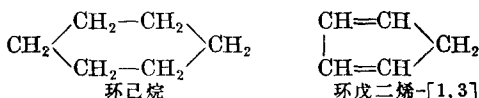
§ 1-1 有机化合物的分类

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。有机化合物的数目很多, 为了便于研究, 可按照结构和性质把它们分成四大族。

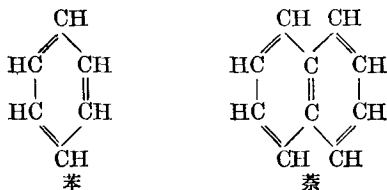
一、开链族化合物(或脂肪族化合物) 属于这一族的化合物, 不论有无支链, 分子链都是张开的。例如:



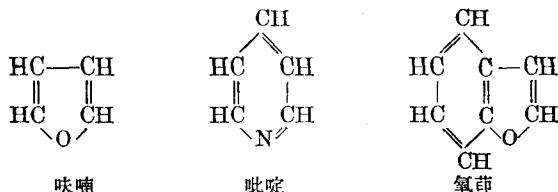
二、脂环族化合物 这族化合物具有由碳原子组成的环状结构, 它们的性质与脂肪族化合物相似。例如:



三、芳香族化合物 它们也具有碳环, 一般由一个或几个6节碳环所组成, 但其结构与相应的脂环族化合物不同, 另有结构上的特点, 从而常显出一些特殊性质, 例如易起取代反应而不易起加成反应等。例如:



四、杂环族化合物 它们也具有环状结构，但环中除碳原子之外，还有其他原子。例如：



碳氢化合物是有机化合物的基本化合物。其他有机化合物可看作是碳氢化合物中氢原子被某些原子或原子团取代后所得的产物——衍生物。这些原子或原子团，例如卤原子、羟基、氨基（ $-\text{NH}_2$ ）、羰基（ >C=O ）、羧基（ $-\text{COOH}$ ）、氰基（ $-\text{CN}$ ）、硝基（ $-\text{NO}_2$ ）等，在决定有机化合物的化学性质上起重要的作用，通常称它们为官能团。

每族化合物又可按照所含官能团的不同而分成若干系。表1-1列出了常见各系含有一个官能团的有机化合物的通式和结构特征。表中 R 、 R' 、 R'' 等代表脂烃基（例如甲基 $-\text{CH}_3$ 、乙基 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 等等）， Ar 、 Ar' 、 Ar'' 等代表芳烃基（例如苯基 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、甲苯基 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 等等）。

表 1-1 常见的几系有机化合物

系 名	通 式	官能团或结构特征
烃		
烷烃	$\text{R}-\text{H}$	全部为 $\begin{array}{c} \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$ 键，甲烷除外
烯烃	$\text{R}-\text{H}$	含 >C=C< 键
炔烃	$\text{R}-\text{H}$	含 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 键
芳烃	$\text{Ar}-\text{H}$	含芳环，例如苯环、萘环
卤代物	$\text{R}-\text{X}$ 或 $\text{Ar}-\text{X}$	含 $\text{C}-\text{X}$ 键
醇	$\text{R}-\text{OH}$	$-\text{OH}$
酚	$\text{Ar}-\text{OH}$	$-\text{OH}$ ，连结于芳环

續表 1-1 常見的几系有机化合物

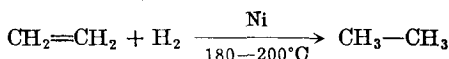
系 名	通 式	官能团或結構特征
醚	$R-O-R'$, $Ar-O-Ar'$ 或 $Ar-O-R$	$C-O-C$
醛	$R-CHO$ 或 $Ar-CHO$	$\begin{array}{c} H \\ \\ -C=O \end{array}$
酮	$R-CO-R'$, $Ar-CO-Ar'$ 或 $Ar-CO-R$	$\begin{array}{c} >C=O \end{array}$
羧酸	$R-COOH$ 或 $Ar-COOH$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-O-H \end{array}$
酯	$R'-COOR$, $Ar'-COOAr$, $R-COOAr$ 或 $Ar-COOR$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OR, \end{array} \quad \begin{array}{c} O \\ \\ -C-OAr \end{array}$
胺		
伯胺	$R-NH_2$ 或 $Ar-NH_2$	$-NH_2$
仲胺	$\begin{array}{c} R \\ > \\ R' \end{array} NH$, $\begin{array}{c} R \\ > \\ Ar \end{array} NH$ 或 $\begin{array}{c} Ar \\ > \\ Ar' \end{array} NH$	$>NH$
叔胺	$\begin{array}{c} R \\ > \\ R' \end{array} N-R''$, $Ar-N \begin{array}{c} R \\ < \\ R' \end{array}$, $\begin{array}{c} Ar \\ > \\ Ar' \end{array} N-Ar''$ 等等	$>N-$
腈	$R-CN$ 或 $Ar-CN$	$-C \equiv N$
磺酸	$R-SO_3H$ 或 $Ar-SO_3H$	$-SO_3H$
酰卤	$R-CO-X$ 或 $Ar-CO-X$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-X \end{array}$
酰胺	$R-CO-NH_2$ 或 $Ar-CO-NH_2$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-NH_2 \end{array}$
过氧化物	$R-O-O-R'$, $Ar-O-O-Ar'$ 等等	$-O-O-$
偶氮化合物	$R-N=N-R'$, $Ar-N=N-Ar'$ 等等	$-N=N-$

§ 1-2 不饱和脂肪烃

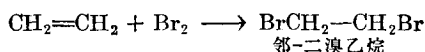
不含其他元素而只由碳和氢组成的化合物,称为碳氢化合物,简称烃。烃可分三类:脂(肪)烃、脂环烃和芳(香)烃;也可分成饱和烃和不饱和烃两类。某些不饱和脂烃及其衍生物可作为高分子化合物的原料,故在这里讨论。

一、**烯烃** 烯烃由于含有双键,显示不饱和的性质,能与其他分子通过加成的方式结合起来。在反应中两个一价原子或原子团分别加到双键两端的碳原子上,生成饱和的化合物,这种反应便是**加成反应**。

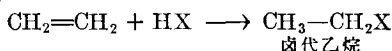
1. **加氢** 例如乙烯加氢,生成乙烷:



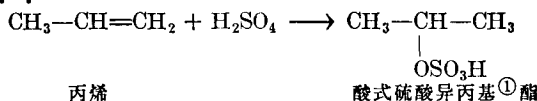
2. **加卤素** 例如:



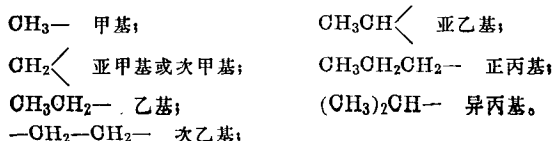
3. **加卤化氢** 例如:



4. **加硫酸** 例如:

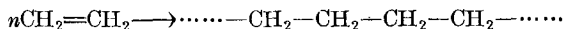


①从烷烃分子中去掉一个或几个氢原子后剩下的部分叫做烷基,例如:



除烷基之外尚有許多其他的基,例如在 § 1-1 中表 1-1 内所列的許多官能团都是基。

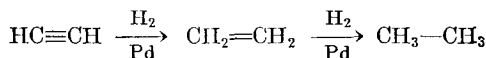
5. 聚合 聚合也是一种加成反应, 不过它是由同种分子相互结合成为复杂分子的反应。例如乙烯聚合成聚乙烯。



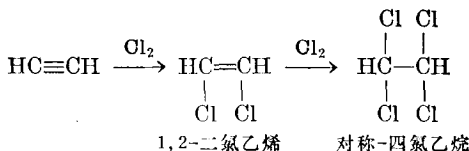
反应物乙烯称为单体, 产物聚乙烯称为聚合物。聚乙烯由于分子量很大, 称为高聚物或高分子化合物。

二、炔烃 炔烃的某些性质, 例如不饱和性, 基本上与烯烃相似。

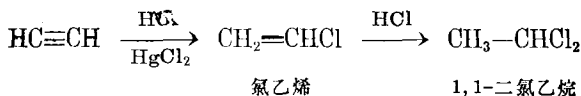
1. 加氢 例如乙炔加氢, 先形成乙烯, 最后也得乙烷:



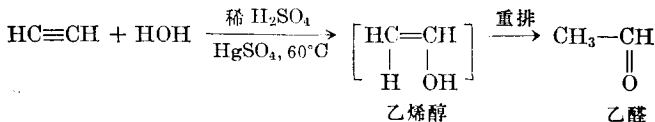
2. 加卤素 例如:



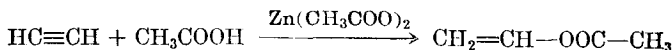
3. 加氯化氢 例如:



4. 加水 例如:

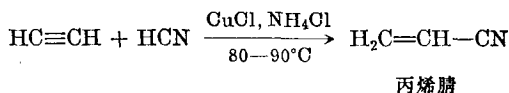


5. 加乙酸 例如乙炔与乙酸作用, 生成乙酸乙烯(基)^①酯。

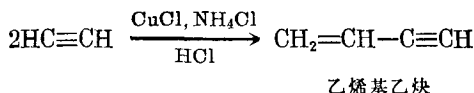


①从烯烃分子中去掉氢原子后剩下的部分叫做烯基, 例如 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 乙烯基, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}_2-$ 丙烯基。烷基和烯基都叫做脂烃基。

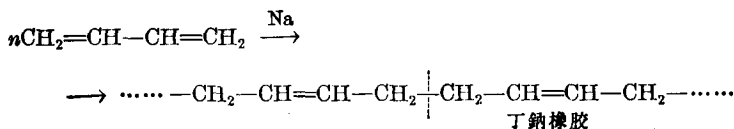
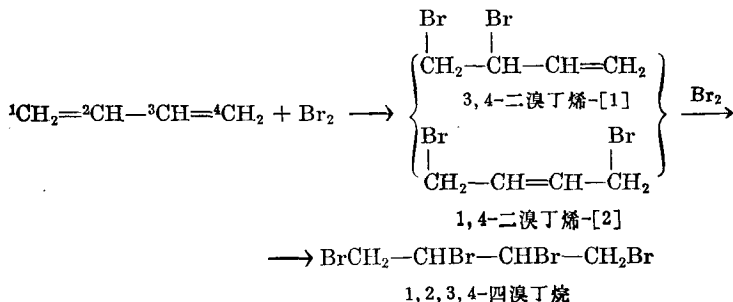
6. 加氰化氢 例如:



7. 聚合 例如:



三、二烯烃 含有两个双键的开链烯烃, 称为二烯烃。二烯烃能与两分子的氢、卤素或卤化氢等加成。例如:



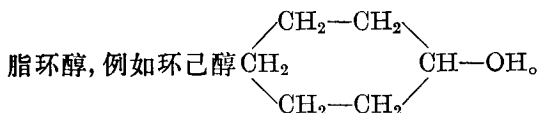
§ 1-3 醇和酚

醇和酚都含有羟基, 所不同的是酚的羟基连结在芳烃的环上, 而醇的羟基连结在脂烃基或脂环烃基上。

一、醇 烃分子中氢原子(芳烃环上氢原子除外)被羟基取代而成的一类化合物叫做醇。醇的官能团是羟基。

醇的分类有三种方法:

1. 按照羟基的种类 如果羟基是饱和羟基, 称为饱和醇, 例如乙醇 C_2H_5OH ; 羟基是不饱和羟基, 称为不饱和醇, 例如丙烯醇 $CH_2=CH-CH_2-OH$ 。羟基含有芳环但羟基不直接连于环上的, 称为芳醇, 例如苯甲醇  $-CH_2-OH$; 羟基是脂环羟基, 称为



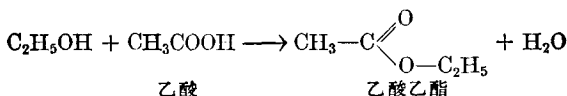
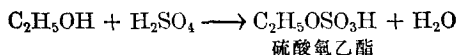
2. 按照羟基的数目 分子中含有一个羟基的, 称为一元醇, 例如甲醇 CH_3-OH ; 含有两个或多个羟基的, 称为多元醇, 例如乙二醇 $HOCH_2-CH_2OH$, 丙三醇(俗名甘油) $HOCH_2-CH-CH_2OH$,
 $\quad\quad\quad |$
 $\quad\quad\quad OH$

前者为二元醇, 后者为三元醇。

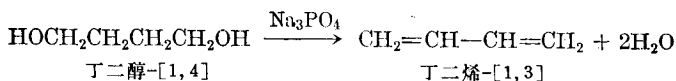
3. 按照羟基所连结的碳原子 羟基连在伯碳原子(它连结一个碳原子)的称为伯醇, 例如丙醇-[1] $CH_3-CH_2-CH_2-OH$; 羟基连在仲碳原子(它连结两个碳原子)的称为仲醇, 例如丙醇-[2] $CH_3-CH-CH_3$; 羟基连在叔碳原子(它连结三个碳原子)的称为叔醇, 例如叔丁醇 $(CH_3)_3C-OH$ 。
 $\quad\quad\quad |$
 $\quad\quad\quad OH$

醇的某些化学性质如下:

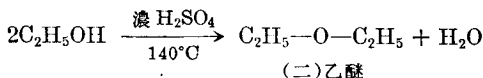
1. 与酸作用——酯化 醇与无机酸或有机酸作用, 生成酯, 例如:



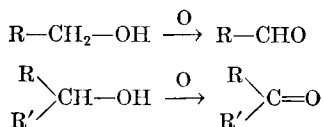
2. 脱水作用 有两种方式。其一为分子内的脱水作用, 例如:



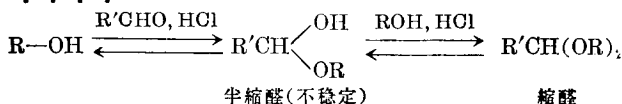
另一为分子间的脱水作用, 例如:



3. 氧化 产物随醇的不同而异。伯醇氧化得到醛, 仲醇氧化得到酮:

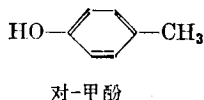
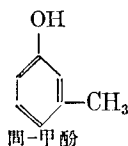
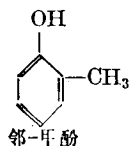


4. 与醛作用 生成缩醛:

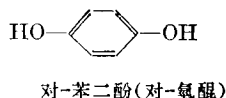
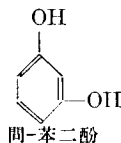
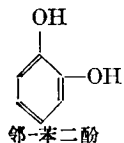


二、酚 芳环上氢原子被羟基取代而成的化合物统称为酚。

酚同醇一样, 也可分为一元酚、二元酚等等。最简单的一元酚是苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 其次是甲酚。甲酚有三种异构体:

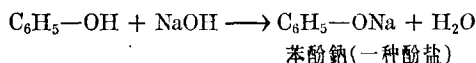


下列三种化合物是最简单的二元酚:

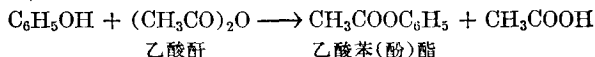


一元酚的若干化学性质可用苯酚为例, 说明于下。

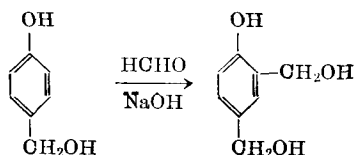
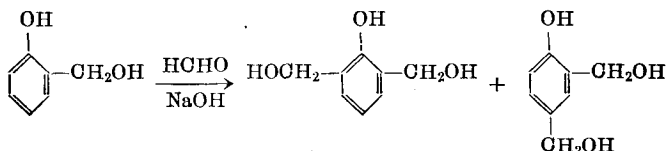
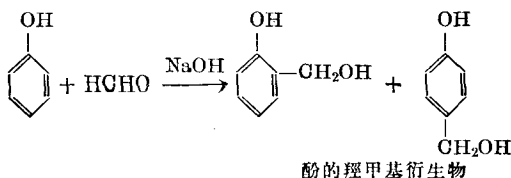
1. 酸性 与碱作用, 生成酚盐。



2. 酯的生成 和醇一样, 酚也能酯化成酯, 不过比醇要困难些。例如



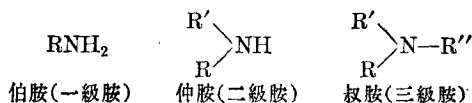
3. 与甲醛作用 能生成羟甲基取代产物:



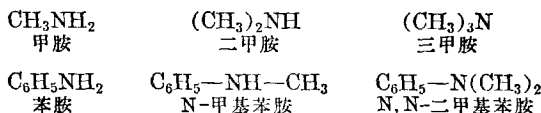
这些产物可进一步缩合, 最后形成酚醛树脂(详见 §3-7)。

§ 1-4 胺

氨分子中氢被烃基取代而成的化合物, 总称为胺。根据氨分子中被烃基所取代的氢原子数, 或胺分子中所含的烃基数, 可把胺分成三类: 伯胺, 分子中含一个烃基; 仲胺含两个烃基; 叔胺含三个烃基。



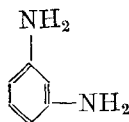
式中 R、R'、R'' 是烃基，可以相同，也可以不同，并且不一定是脂烃基。例如：



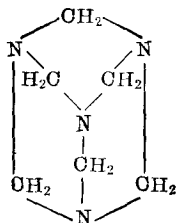
上述例子中上面三个胺是脂胺，苯胺是芳胺，最后两个是混合脂芳胺。同醇、酚一样，胺也有一元胺、二元胺和多元胺：

一元胺 例如甲胺 CH_3NH_2 。

二元胺 例如己二胺 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ，间-苯二胺



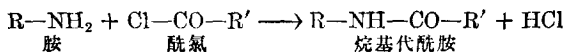
多元胺 例如六次甲基四胺 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (又称乌洛托品)，其结构式为：



下面是胺的一些性质。

一、碱性 同氨相似，胺在水溶液中呈碱性。

二、酰化反应 伯胺和仲胺受酰化剂(例如酰卤)作用，生成烷基代酰胺：



在烷基代酰胺中含有酰胺键 —NHCO— 。

§ 1-5 羧酸

凡分子中含有羧基 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—OH}$ 的有机化合物,叫做羧酸。其分类与醇、酚、胺等相似。如根据烃基的种类,则有:

脂酸 饱和的例如乙酸 CH_3COOH , 不饱和的例如丙烯酸 $\text{CH}_2=\text{CH—COOH}$ 。

脂环酸 例如环己甲酸 $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{CH}_2\text{—CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2 \end{matrix}\text{CH—COOH}$ 。

芳酸 例如苯甲酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 。

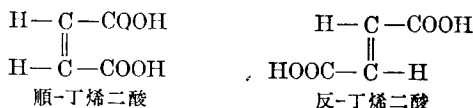
杂环酸 例如 α -呋喃甲酸

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \beta \text{CH} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{HC} \qquad \text{C}_\alpha \text{---COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$$

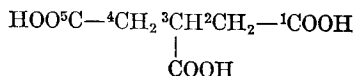
如根据羧基的数目,则有:

一元酸 例如乙酸、苯甲酸等。

二元酸 例如己二酸 $\text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH}$, 顺-丁烯二酸和反-丁烯二酸等:



多元酸 例如 3-羧基戊二酸-[1, 5]



羧酸除具有酸性外,还能起下面所列的若干反应: