

聚合反应原理

[美] G. 奥迪安 著

科学出版社

0631.5

6

聚合反应原理

[美] G. 奥迪安 著

李 弘 黄文强 顾忠伟 等 译

钱庭宝 校

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书译自原著第二版,这是一本颇有影响的高分子教学参考书,内容系统全面、通俗易懂、编排均衡。

全书共分九章。阐述了高分子合成反应中的物理化学和有机化学问题。内容为:绪论、逐步聚合、自由基链式聚合、乳液聚合、离子型链式聚合、链式共聚合、开环聚合、聚合反应的立体化学、聚合物的反应。作者特别注重根据动力学和热力学特征来表征聚合反应,并强调整理解这些反应参数对控制聚合反应、聚合物分子量及其结构的重要性,这是本书的突出特点。书末收有大量文献,每章末附有大量习题。

本书可作为高等院校有关专业师生的教学参考书,也可供科技人员参阅。

George Odian
PRINCIPLES OF POLYMERIZATION
2nd Ed.
John Wiley & Sons, 1981

聚 合 反 应 原 理

[美] G. 奥迪安 著
李 弘 黄文强 顾忠伟 等 译
钱庭宝 校
责任编辑 郑飞勇

科学出版社出版
北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年6月第一版 开本:787×1092 1/16
1987年6月第一次印刷 印张:35
印数:0001—3,200 字数:809,000

统一书号:13031·3500

本社书号:4925·13—4

定价: 8.55 元

译 者 前 言

本书第一版于1970年出版以来,普遍受到好评,国内外许多高等院校高分子专业把它作为指定教学参考书。1981年出版的第二版,又增补了前十年中新的研究成果,如嵌段共聚、高分子载体、高分子试剂和高分子催化剂等内容。本书是一本系统全面、通俗易懂、编排均衡的高分子合成化学教学参考书。

本书论述了用于合成聚合物的各种反应及其特性。作者特别注重根据动力学和热力学特征来表征聚合反应,并强调了理解这些反应参数对控制聚合反应、聚合物分子量及结构的重要性,这是本书的突出特点。本书收集了大量有价值的参考文献,每章末并附有许多习题。本书除适于高等院校有关专业师生参阅外,对从事高分子合成化学和工艺的科技人员进行自学也不无裨益。

本书的翻译工作得到何炳林教授的指导。参加翻译的有李弘(序言,第一、五、七章,索引),黄文强(第六、八章),顾忠伟(第三章),王文同(第二章开头至2-13节),李乃宏(第九章),周勤馨(第二章2-14节至章末),孙君坦(第四章),钱庭宝(序言,第一章)。丘坤元教授校阅第三章,李弘负责整理全稿和初校,钱庭宝教授总校。

限于译者水平,书中错漏和不当之处恐难避免,希望读者指正。

序

本书阐述有关聚合物分子合成反应中的物理化学和有机化学问题。编写的顺序是，首先向读者介绍聚合物区别于分子量比它们小得多的小分子对应体的特征（第一章），然后详细讨论三种类型的聚合反应——逐步聚合、链式聚合和开环聚合反应（第二、三、四、五、七章）。聚合反应是按照其动力学与热力学特性、它们在不同类型聚合物结构合成中的应用与局限以及聚合反应进行的工艺条件来表征的。在很大程度上说，聚合物化学已经进展到了实质上可以“裁制”各种不同类型的具有特定分子量和结构的聚合物的地步。本书重点放在有关对控制聚合反应速率、聚合物分子量、支化与交联等结构特点有重要影响的反应参数的理解上。我希望把聚合反应过程所固有的、可以为聚合物合成化学家利用的多变性介绍给读者。

聚合反应的多变性不仅表现在可以用不同类型的可以聚合的反应物，而且表现在可以用共聚合和定向聚合等不同方式。链式共聚合是最重要的共聚合方式，所以放在第六章单独讨论。其它共聚合反应则放在各有关章节中去讨论。第八章讨论聚合反应的立体化学，重点是通过聚合反应条件的选择来合成立构规整的聚合物。最后一章讨论对于改性或合成新型聚合物结构很有用的聚合反应以及聚合物试剂、聚合物底物、聚合物催化剂的应用。有关文献一直收集到1980年8月。

尽管高分子化学已经成为化学家的一个最大的、独立的工作领域，但在我们的学院和大学中，无论是大学生还是研究生对这门课程的学习一直都很不重视。进入这一领域工作的大部分人员对高分子化学的基础知识都缺乏了解，因而不得不自修它的基本原理。我希望本书可以用作这些化学工作者自学的一本入门教材。另外，也希望本书可以作为一年制高分子化学课程的第一学期的教材。本书是作者在纽约市立大学的斯塔腾岛学院、研究生院以及大学中心从事高分子课程教学工作的结晶。本书内容只要适当加以增删，就可用作研究生或大学高年级学生的教材。本书各章均附有习题，以指导学生的学习。习题解可直接向作者索取。

G. 奥迪安

1981年3月于纽约斯塔腾岛

目 录

第一章 绪论	1
1-1 聚合物和聚合反应的类型	1
1-1a 聚合物的组成和结构.....	1
1-1b 聚合反应机理	5
1-2 聚合物命名法	7
1-2a 根据来源命名	8
1-2b 根据结构命名(非 IUPAC 法).....	8
1-2c IUPAC 结构命名系统	9
1-2d 商品名称和非正式名称	13
1-3 线形、支化和交联聚合物.....	13
1-4 分子量	15
1-5 物理状态	18
1-5a 晶态和非晶态特征	18
1-5b 聚合物结晶度的决定因素	20
1-5c 热转变	21
1-6 聚合物的应用	23
1-6a 力学性能	23
1-6b 弹性体,纤维,塑料	25
习题.....	26
第二章 逐步聚合反应	28
2-1 功能基的反应性	28
2-1a 聚合反应动力学分析的原理	28
2-1b 实验证据	30
2-1c 理论分析	31
2-1d 双功能基反应物中功能基的等同性	31
2-2 逐步聚合反应动力学	32
2-2a 自催化聚合反应	33
2-2b 外催化聚合反应	39
2-2c 聚酯化以外的其它逐步聚合反应; 催化与非催化的比较.....	40
2-2d 多功能基反应物功能基的不等同性	41
2-3 功能基的易近性	47
2-4 平衡分析	49
2-4a 封闭体系	49
2-4b 开放、策动体系	50
2-4c 可逆性聚合反应动力学	52
2-5 环化与线形聚合反应	53

2-5a	可能的环化反应	53
2-5b	热力学和动力学分析	54
2-5c	其它问题	56
2-6	线形聚合反应的分子量控制	57
2-6a	化学计量控制的必要性	57
2-6b	定量关系	58
2-6c	非等当量聚合反应动力学	61
2-7	线形聚合反应中的分子量分布	61
2-7a	分子大小分布的推导	62
2-7b	分子量分布的宽度	63
2-7c	交换反应	64
2-7d	实验证明	64
2-7e	分子量分布的其它处理方法	65
2-7f	功能基不等反应性时的分子量分布	66
2-8	工艺操作条件	67
2-8a	聚合体系的物理性质	67
2-8b	不同的反应物体系	68
2-8c	界面聚合反应	68
2-8d	聚酯	70
2-8e	聚酰胺	72
2-8f	聚氨基甲酸酯	74
2-8g	聚硅氧烷	75
2-9	星形聚合反应	75
2-9a	支化	75
2-9b	分子量分布	76
2-10	交联作用	77
2-10a	Carothers 方程: $\bar{X}_n \rightarrow \infty$	78
2-10b	凝胶化的统计学处理方法: $\bar{X}_w \rightarrow \infty$	80
2-10c	凝胶点的实验测定	82
2-10d	统计学方法的推广	83
2-11	非线形聚合物的分子量分布	85
2-12	交联工艺学	87
2-12a	无规预聚物	87
2-12b	固定结构预聚物	93
2-13	逐步共聚反应	97
2-13a	共聚物的类型	97
2-13b	合成各种共聚物的方法	98
2-13c	共聚反应的应用	100
2-14	新型逐步聚合反应	101
2-14a	现有的聚合物	102
2-14b	研究中的聚合物	108
	习题	118

第三章 自由基链式聚合反应	121
3-1 自由基链式聚合反应的性质	121
3-1a 链式聚合反应与逐步聚合反应的比较.....	121
3-1b 自由基型与离子型链式聚合反应的比较	122
3-2 单体单元的结构排列	124
3-2a 增长反应的可能方式.....	124
3-2b 实验证据	125
3-2c 头-头聚合物的合成	126
3-3 自由基链式聚合反应的速率	127
3-3a 发生的顺序.....	127
3-3b 速率表达式	128
3-3c R_p 的实验测定.....	129
3-4 引发反应	131
3-4a 引发剂的热分解.....	132
3-4b 氧化还原引发	137
3-4c 光化学引发.....	140
3-4d 电离辐射引发	144
3-4e 纯粹的热引发反应.....	146
3-4f 其它引发方法.....	146
3-4g 引发剂效率 (f).....	147
3-5 分子量	153
3-5a 动力学链长.....	153
3-5b 终止方式	154
3-6 链转移	155
3-6a 链转移的影响.....	155
3-6b 向单体和引发剂链转移	156
3-6c 向链转移剂转移.....	160
3-6d 向聚合物链转移.....	163
3-7 阻聚与缓聚	166
3-7a 阻聚或缓聚动力学	167
3-7b 阻聚剂和缓聚剂的类型	169
3-7c 烯丙基单体的自动阻聚作用.....	172
3-8 绝对速率常数的测定	173
3-8a 非稳态动力学.....	173
3-8b 旋转扇面法	175
3-8c 典型的反应参数值	177
3-9 能量特征	178
3-9a 活化能与频率因子	178
3-9b 聚合反应的热力学	181
3-9c 聚合-解聚平衡	185
3-10 自动加速效应.....	187

3-10a	聚合反应机理	187
3-10b	扩散控制的终止反应	188
3-10c	反应条件的影响	190
3-10d	有关现象	191
3-10e	聚合反应速率与引发剂和单体的关系	191
3-10f	其它加速现象	192
3-11	分子量分布	193
3-11a	低转化率聚合反应	193
3-11b	高转化率聚合反应	194
3-12	压力的影响	195
3-12a	压力对速率常数的影响	195
3-12b	聚合反应热力学	197
3-12c	压力的其它影响	198
3-13	工艺操作条件	198
3-13a	一般原理	198
3-13b	商品化聚合物	200
3-13c	其它聚合反应	209
	习题	212
第四章	乳液聚合反应	215
4-1	方法说明	215
4-1a	应用	215
4-1b	定性描述	215
4-2	定量概况	219
4-2a	聚合反应速率	219
4-2b	聚合度	222
4-2c	聚合物粒子数目	223
4-3	乳液聚合反应的其它特性	224
4-3a	引发剂	224
4-3b	表面活性剂	225
4-3c	其它成分	225
4-3d	增长和终止速率常数	225
4-3e	能量学	226
4-3f	分子量和粒径分布	226
4-3g	无表面活性剂的乳液聚合反应	227
4-3h	其它理论	227
4-3i	非水乳液聚合反应	227
4-3j	半连续法和连续法	227
	习题	228
第五章	离子型链式聚合反应	229
5-1	自由基和离子型聚合反应的比较	229
5-2	碳-碳双键的正离子聚合反应	230

5-2a	引发	230
5-2b	增长	235
5-2c	终止	236
5-2d	动力学	239
5-2e	绝对速率常数	242
5-2f	反应介质的影响	247
5-2g	能量学	250
5-2h	异丁烯的工业聚合	251
5-3	碳-碳双键的负离子聚合反应	252
5-3a	引发	252
5-3b	终止	256
5-3c	有终止聚合反应动力学	259
5-3d	活的聚合反应动力学	260
5-4	嵌段共聚物	272
5-4a	单体的序列加成	272
5-4b	转化反应	273
5-4c	远螯聚合物	273
5-4d	偶联反应	274
5-5	自由基、正离子和负离子聚合反应的区别	274
5-6	羰基聚合反应	275
5-6a	负离子聚合反应	276
5-6b	正离子聚合反应	278
5-6c	自由基聚合反应	278
5-6d	逐步聚合反应	279
5-6e	封端反应	279
5-7	其它聚合反应	280
5-7a	具有两个不同可聚基团的单体	280
5-7b	氢转移聚合反应	281
5-7c	异氰酸酯的聚合和环三聚反应	282
5-7d	带叁键的单体	282
	习题	283
第六章 链式共聚反应		285
6-1	一般原理	285
6-1a	链式共聚反应的意义	285
6-1b	共聚物的类型	285
6-2	共聚物的组成	286
6-2a	共聚方程; 单体竞聚率	286
6-2b	共聚方程的统计推导	288
6-2c	共聚方程的应用范围	289
6-2d	共聚反应的类型	290
6-2e	共聚物组成与转化率的关系	293
6-2f	单体竞聚率的测定	296

6-2g 共聚物的微观结构	297
6-2h 多组分共聚反应	299
6-3 自由基共聚反应	301
6-3a 反应条件的影响	301
6-3b 反应性	303
6-3c 共聚反应速率	314
6-4 离子型共聚反应	317
6-4a 正离子型共聚反应	318
6-4b 负离子型共聚反应	321
6-5 共聚物组成方程的偏差	322
6-5a 倒数第二单元的动力学行为	322
6-5b 共聚反应中的负增长	324
6-5c 有络合物参与作用的共聚反应	326
6-6 双烯烃的共聚反应	327
6-6a 交联作用	327
6-6b 分子内-分子间交替聚合反应;环化聚合反应	330
6-6c 互穿聚合物网络	333
6-7 其它共聚反应	333
6-7a 链烯烃的其它共聚反应	333
6-7b 羰基单体的共聚反应	334
6-8 共聚反应的应用	335
6-8a 苯乙烯	335
6-8b 氯乙烯	335
6-8c 乙烯	336
6-8d 不饱和聚酯	337
习题	337
第七章 开环聚合反应	340
7-1 概述	340
7-1a 聚合范围及单体可聚性	340
7-1b 聚合机理和动力学	341
7-2 环醚	342
7-2a 环氧化物的负离子聚合反应	343
7-2b 正离子聚合反应	346
7-3 环酰胺	359
7-3a 水解聚合反应	359
7-3b 负离子聚合反应	361
7-3c 正离子聚合反应	365
7-3d 反应性	365
7-4 <i>N</i> -羧基- α -氨基酸酐	366
7-5 其它环状单体	368
7-5a 内酯	368
7-5b 环胺	369

7-5c 环硫化物	369
7-5d 其它聚合反应	370
7-6 无机或部分无机环状单体的聚合	370
7-6a 环硅氧烷	370
7-6b 硫	371
7-6c 聚有机磷氮烯	371
7-6d 聚氮化硫	373
7-7 共聚反应	373
7-7a 含有相同聚合基团的单体	374
7-7b 含有不同功能基的单体	375
7-7c 两性离子共聚反应	376
习题	377
第八章 聚合反应的立体化学	379
8-1 聚合物中立体异构的类型	380
8-1a 单取代的乙烯	380
8-1b 二取代的乙烯	382
8-1c 羰基聚合和开环聚合	384
8-1d 1,3-丁二烯和 2-取代的 1,3-丁二烯	385
8-1e 4-取代的和 1,4-二取代的 1,3-丁二烯	387
8-1f 其它聚合物	389
8-2 有规立构聚合物的性质	390
8-2a 聚合物中立构规整性的意义	390
8-2b 立构规整性的分析	392
8-3 烯烃聚合中的立体定向力	394
8-3a 自由基聚合反应	394
8-3b 离子型聚合和络合聚合	396
8-4 非极性烯烃单体的 Ziegler-Natta 聚合反应	398
8-4a Ziegler-Natta 聚合反应的机理	399
8-4b Ziegler-Natta 引发剂组分的影响	411
8-4c 动力学	413
8-4d Ziegler-Natta 引发剂的适用范围	417
8-4e 工业上的聚合反应	419
8-5 极性乙烯基单体的定向聚合	421
8-5a 甲基丙烯酸甲酯	421
8-5b 乙烯醚	424
8-5c 苯乙烯	425
8-6 1,3-二烯的定向聚合	425
8-6a 自由基聚合反应	425
8-6b 负离子型聚合和络合聚合	426
8-6c 正离子聚合反应	430
8-6d 其它聚合反应	431

8-7	含羰基的单体	431
8-8	聚合反应的其它立体化学问题	431
8-8a	聚合物中的光学活性	431
8-8b	立构选择和不对称选择作用	432
8-8c	开环聚合反应	433
8-8d	逐步聚合反应	434
8-9	链增长反应的统计学模型	435
8-9a	Bernoulli 模型	435
8-9b	一级 Markov 模型	436
8-9c	增长反应统计学的应用	437
	习题	438
第九章	聚合物的反应	440
9-1	聚合物反应性的原理	440
9-1a	产率	440
9-1b	功能基的隔离	441
9-1c	浓度	441
9-1d	结晶度	441
9-1e	溶解性能的变化	441
9-1f	交联作用	442
9-1g	位阻效应	443
9-1h	静电效应	443
9-1i	邻近基团效应	444
9-1j	疏水性相互作用	445
9-1k	其它因素	446
9-2	交联作用	446
9-2a	醇酸树脂	447
9-2b	由 1, 3-二烯形成的弹性体	448
9-2c	过氧化物交联	451
9-2d	其它交联方法	452
9-3	纤维素的反应	453
9-3a	纤维素的溶解	454
9-3b	酯化反应	454
9-3c	醚化反应	455
9-4	聚乙酸乙烯酯的反应	455
9-5	卤代反应	456
9-5a	天然橡胶	456
9-5b	饱和烃聚合物	457
9-6	芳香烃取代反应	457
9-7	环化反应	458
9-8	接枝共聚物	459
9-8a	自由基型接枝聚合	459

9-8b 离子型接枝聚合	462
9-9 嵌段共聚物	463
9-9a 键的力化学断裂	463
9-9b 特殊的引发剂	463
9-9c 其它方法	464
9-10 聚合物作为载体	464
9-10a 合成	465
9-10b 聚合物试剂、催化剂和底物的优点	467
9-11 聚合物试剂	468
9-12 聚合物催化剂	470
9-13 聚合物底物	472
9-13a 肽的固相合成	472
9-13b 其它应用	475
习题	476
参考文献	479
索引	530
主题索引	530
英文商品名索引	543
附录	544
一、中华人民共和国法定计量单位表	544
二、部分非法定计量单位换算表	546

第一章 绪 论

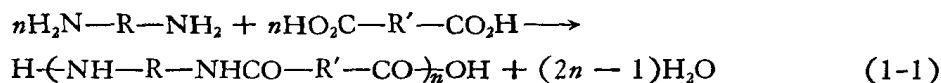
聚合物是由许多很小的分子连结而成的大分子化合物。相互连结形成聚合物分子的这种小分子叫单体,小分子结合形成大分子的反应叫作聚合反应。可能有成百、成千、成万或更多的单体分子连结形成一个聚合物分子。所谓聚合物是指分子量可高达数百万的材料。

1-1 聚合物和聚合反应的类型

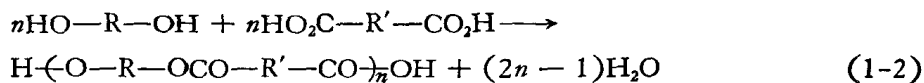
聚合物的分类方法一直是很混乱的,特别是初学者必须知道,对于聚合物来说,还没有一个被普遍接受和简单明确的分类方法。在聚合物科学发展过程中使用了两种分类法。一种是把聚合物分为缩聚物和加聚物,另一种则把聚合物分为逐步聚合物和链式聚合物。由于这两种分类方法常被轻率地互换使用,因而常引起混乱和错误。如同加聚和链式聚合这两个术语常被混用一样,缩聚和逐步聚合也常被当作同义语使用。虽然如上所述,这对术语常可作为同义语来使用,但因这二种分类方法的出发点不同,因而不能总是互相换用。缩聚-加聚分类法主要用于聚合物的组成或结构,而逐步聚合-链式聚合分类法是以聚合反应机理为基础的。

1-1a 聚合物的组成和结构

Carothers^[1]在1929年首先根据聚合物与合成聚合物的单体之间组成上的差别把聚合物分为缩聚物和加聚物。缩聚物是由多功能基单体通过有机化学中的各种缩合反应消去某些小分子(如水)而生成的。二元胺与二元酸反应消去水所生成的聚酰胺就是这类缩聚物的一个实例:

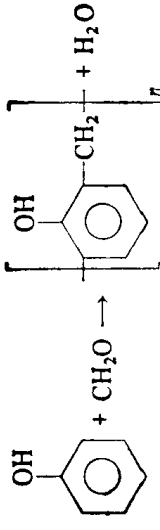
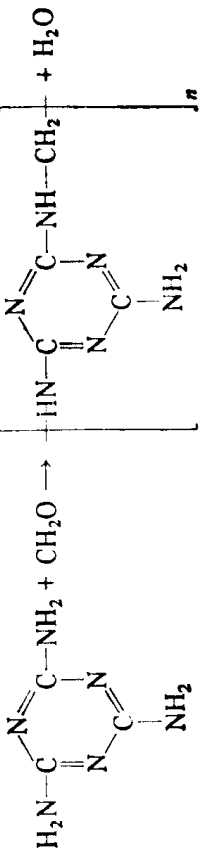


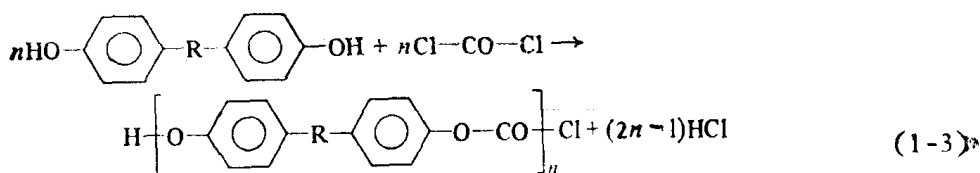
式中R和R'是脂肪族或芳香族基团。聚酰胺分子式括号内的单元在聚合物链中多次重复,此种单元叫做重复单元。重复单元的组成不同于两种单体的组成之处是差了水的成分。聚酰胺是由己二胺[R=(CH₂)₆],和己二酸[R'=(CH₂)₄]合成的,是大家熟知的广泛用作纤维和塑料的尼龙-6,6(或叫做聚己二酰己二胺)。缩聚物的其它实例有由二元酸与二元醇反应消去一分子水得到的聚酯:



和由芳香族二羟基化物与光气反应消去氯化氢得到的聚碳酸酯:

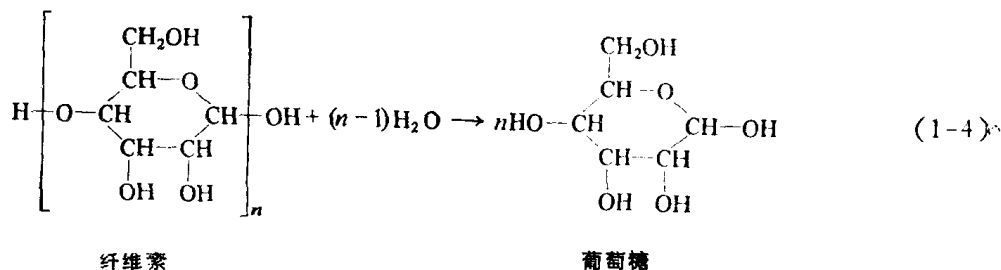
表 1.1 典型的缩聚物

类 型	特 征 键	聚 合 反 应
聚酰胺	-NH-CO-	$H_2N-R-NH_2 + HO_2C-R'-CO_2H \rightarrow H-(NH-R-NHCO-R'-CO)_n-OH + H_2O$ $H_2N-R-NH_2 + ClCO-R'-COCl \rightarrow H-(NH-R-NHCO-R'-CO)_n-Cl + HCl$ $H_2N-R-CO_2H \rightarrow H-(NHCO-R)_n-OH + H_2O$
蛋白质, 毛, 丝	-NH...CO-	天然存在的多肽聚合物, 可降解为各种氨基酸的混合物
聚酯	-CO-O-	$H-(NH-R-CO)_n-OH + HO_2C-R'-CO_2H \rightarrow H_2N-R-CO_2H + H_2N-R'-CO_2H$ $HO-R-OH + HO_2C-R'-CO_2H \rightarrow H-(O-R-OCO-R'-CO)_n-OH + H_2O$ $HO-R-OH + R''O_2C-R'-CO_2R'' \rightarrow H-(O-R-OCO-R'-CO)_n-OH + R''OH$ $HO-R-CO_2H \rightarrow H-(OCO-R)_n-COOH + H_2O$ $HO-R-OH + OCN-R'-NCO \rightarrow (O-R-OCO-NH-R'-NH-CO)_n$ $Cl-SiR_3-OH \xrightarrow[-HCl]{H_2O} HO-SiR_3-OH \rightarrow H-(O-SiR_3)_n-OH + H_2O$
聚氰脲 聚硅氧烷	-O-CO-NH- -Si-O-	
酚醛聚合物	-Ar-CH ₂ -	 $H_2N-CO-NH_2 + CH_2O \rightarrow (HN-CO-NH-CH_2)_n + H_2O$
脲醛聚合物 三聚氰胺-甲醛聚合物	-NH-CH ₂ - -NH...CH ₂ -	 $H_2N-CO-NH_2 + CH_2O \rightarrow [HN-CO-NH-CH_2]_n + H_2O$
纤维素	-O-C-	天然存在; 可降解为葡萄糖
聚硫化物 聚缩醛	-S _m - -O-CH-O- R	$C_6H_{14}O_8 \rightarrow C_6H_{12}O_6$ $Cl-R-Cl + Na_2S_m \rightarrow (S_m-R)_n + NaCl$ $R-CHO + HO-R'-OH \rightarrow (O-R'-OCHR)_n + H_2O$

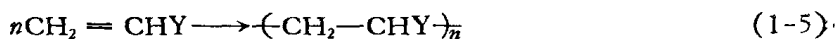


常见缩聚物及其生成反应列于表 1-1。由表 1-1 可以看出许多缩聚物都可以通过用于合成它们的反应物的不同组合来得到。例如，聚酰胺可由二元胺与二元酸或二元酰氯反应制得，以及由氨基酸自缩合反应制得。类似地，聚酯可由二元醇与二元酸的酯化反应或其它二元酯的酯交换反应得到。

一些天然聚合物(如纤维素、淀粉、毛、丝)也被划归缩聚物，因为可以假定它们是由某些假想的反应物消去水而得到的。例如，纤维素可认为是葡萄糖失水生成的聚醚。Carothers 之所以把这些聚合物划归缩聚物，是因为他把缩聚物定义为其重复单元缺少了存在于形成这些聚合物的单体中或聚合物降解得到的单体中的某些原子。在这种意义上讲，纤维素可以看作是缩聚物，因为它水解得到葡萄糖，后者等同于其重复单元加上水的成分。

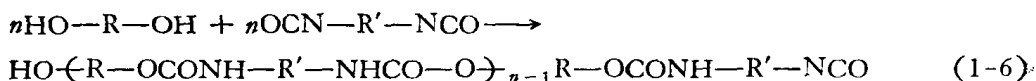


按照 Carothers 的定义，加聚物是由单体不发生小分子的去掉反应而形成的聚合物。与缩聚物不同，加聚物的重复单元与单体的组成是一样的。大部分加聚物是由带有碳-碳双键的单体聚合生成的。本书始终把这类单体称做乙烯基单体(严格说来，乙烯基一词是指 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 基团连接在某些组分上。我们所用乙烯基单体这个术语的含义要广些，它适用于所有含碳-碳双键的单体，包括象甲基丙烯酸甲酯、偏氯乙烯、2-丁烯，氯乙烯和苯乙烯这样一些单体。取代烯烃一词也将和乙烯基单体一词通用)。乙烯基单体可以自身反应将其双键转化为饱和单键而形成聚合物，例如：



式中 Y 可以是任何取代基团，如氢、烷基、芳基、腈基、酯基、酸基、酮基、醚基和卤素。醛类单体是能够发生加成聚合的另一类化合物。表 1-2 中列出了许多常见加聚物及形成这些聚合物的单体。

聚合物科学随着新的聚合方法和聚合物研究的发展证明了 Carothers 原来的分类方法并不完善，有许多地方还需要改进。例如，聚氨酯是由二元醇与二异氰酸酯反应得到的，反应中并未消去任何小分子：



按照 Carothers 原来的分类方法，聚氨酯应当划归加聚物，因为聚合物的最终组成与单体