



高等学校教材

高分子化学

(第三版)

潘祖仁 主编



化学工业出版社
教材出版中心

高 等 学 校 教 材

高 分 子 化 学

(第三版)

潘祖仁 主编

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高分子化学/潘祖仁主编. —3 版. —北京: 化学工业出版社, 2002.10
高等学校教材
ISBN 7-5025-3911-5

I. 高… II. 潘… III. 高分子化学-高等学校-教材 IV. 063

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 072223 号

高等学校教材
高分子化学
(第三版)

潘祖仁 主编

责任编辑: 杨 菁

责任校对: 郑 捷

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

* *

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 16 字数 384 千字

2003 年 1 月第 3 版 2005 年 1 月北京第 12 次印刷

ISBN 7-5025-3911-5/G·1062

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

第 三 版 序

高分子化学是化工、化学、材料等系科修读的课程。近年来专业设置向宽的方向调整,选读的学生反而增多。一方面高分子有广阔的应用前景,不仅金属材料、无机材料、高分子材料在材料结构中三足鼎立,而且无机化工、有机化工、高分子化工在化工工艺中也平分秋色。另一方面,高分子化学逐渐发展为基础学科,与四大化学并列,成为第五大化学;如果缺少高分子,化学学科,尤其应用化学系科,将会存在缺陷。本教材自 1986 年初版和 1997 年再版以来,持续被广泛选用。进入 21 世纪,多方面希望能有第三版。

应该说,近年来高分子化学逐步走向成熟,但新的聚合反应和新型聚合物的合成仍不断涌现。修订第三版时和撰写第一版的指导思想一致,教材要以成熟的基础为主,适当顾及新的发展方向。根据结构性能要求,如何考虑聚合物的分子设计以及聚合反应的分子设计问题,应该在基础教材中埋下引线。

根据这一指导思想,对第二版作了增删和修改。为了不扩大版面,增加的字数远少于删除的篇幅;但在总体内容上却更加丰富精练。除了活性自由基聚合、乳液聚合方法的发展、乙烯配位聚合等整节插入外,其他增添则散见各章节内,不一一列举。离子聚合、配位聚合、逐步聚合、聚合物化学反应各章中一些次要内容均有所删节,但无损于整体要求。为了适应广大读者的使用习惯,不在原有章节目录上作过多的变动,但在具体内容上却作了不少调整,使更合理系统,这在开环聚合、线形和体形聚合物、聚合物化学反应中则有更多的反映。在修订过程中,对文句也作了较多的修改简化,增加了可读性。

本书作为本科生教材,内容已够丰富了,其中很大一部分还是国外研究生的教学内容。修订第三版时,本想作更多的删节,终因不忍割爱,有所保留,也好给讲课教师留下自由选择的余地。

教材使用面广,祈请多方指正!

潘祖仁

2002 年 2 月

于浙江大学化工系

再 版 序

本教材自 1986 年出版以来，广为各校理、工科有关专业所选用，1992 年还被评为第二轮全国优秀教材奖。这 10 年间，高分子工业和高分子科学均有较大的发展，作者在教学和科研上有所积累，使用本教材的教师也有所反馈，有必要作进一步修订再版。

教材的撰写和修订均应有明确的指导思想。曾为国家教委高教司编的《高等教育优秀教材建设文集》(清华大学出版社, 1993), 写过一篇“教材就应该是教材”的论文, 其中观点仍可供修订时参考。文中提到: 教材就应该是教材, 有别于专著、手册、大全、科普读物。教材应该阐明成熟的基本概念和基本原理, 又要点出最新成就和发展方向; 既要考虑科学系统性, 又要遵循教学规律性; 既要与前后课程相衔接, 又要与相邻学科相联系。在分量上, 应该根据学时多少, 贯彻少而精的原则, 适当控制; 在方法上, 应该深入浅出, 循序渐进; 在文字上, 应该文理通顺, 精练流畅。

在理论上指导思想说说容易, 但由于个人的积累和学识限制, 实际动笔修订时, 却感到诸多困难。在学科飞速发展的年代里, 往往一章、一节、甚至一个关键词都可以写成一本专著, 要想把众多内容、尤其是日新月异的发展情况, 压缩在有限的字数内, 颇不容易。能用几百或几千个字把基本概念阐述清楚, 就很不错了。通读原书三遍, 在学时和教材篇幅有限的条件下, 觉得原教材大部分相对比较成熟, 并已为许多教师所熟悉, 可以相对稳定。因此, 只稍动了下列两方面。

1. 对第 6 章配位聚合作了文字处理, 使与全书一致, 以弥补初版时来不及统一的不足。同时适当增添了引发剂的发展情况。

2. 以简短的文字, 着重在发展方向上, 增添了少许内容。如在有关章节中增添了液晶高分子结构性能和制备原理的概念, 自由基速率常数测定方法进展, 乳液聚合技术和应用的进展, 并改写了接枝共聚等。

潘祖仁

1996 年 3 月于杭州

前 言

高分子化学是工科院校高分子化工和有关专业学生必修的专业基础课，也被列为理科、师范院校化学系学生的必修课或选修课。此外，由于聚合物的产量大、品种多、应用广、经济效益高，并已渗透到每一科学技术领域和部门，许多非高分子专业的学生毕业后，也从事聚合物的研究、生产和应用。这就迫切要求有一本较好的教科书或有参考价值的参考书。

国外有不少以“高分子化学”命名的教本或专著，除介绍聚合原理和方法外，还涉及聚合物的结构、性能、成型工艺及应用。在有限的篇幅内，能够对“聚合物科学和工艺基础”作简要、全面、又不肤浅的介绍，是颇不容易的。很希望国内也有这一类导论式的专著，作为非高分子专业学生选修课的教材。

在高分子化工专业教学计划中，同时列有高分子化学、高分子物理（结构与性能）、聚合物成型工艺及设备诸课程。在这种情况下，高分子化学内容的重点则应放在聚合反应原理上，但不能忽视与结构、性能、应用等方面的联系。本着这一观点，在本书的绪论中，以简短的篇幅——点出聚合物的分子量、微观结构、物理状态、热转变温度、机械性能、用途等，以引起重视，并希望在讲授以后各章时加以渗透。对这些内容需要深入了解时，则须参考其他教材或专著。

从聚合物材料角度考虑，可以按照聚合物的类别品种来介绍其合成、结构、性能和应用。而本书则以化学和化工的观点，按照聚合机理和方法的共同规律，在绪论之后，依次论述自由基聚合、自由基共聚、聚合方法、离子聚合、配位聚合、逐步聚合和聚合物的化学反应诸章。这样处理，似更有利于问题的深入。

从化学课程系统来看，有机化学和物理化学是高分子化学的重要基础，不同作者可以根据各自的专长，侧重某一方面来进行写作。但本书兼顾两方面而稍偏于物理化学，以聚合反应机理和动力学为主线，贯穿全书。考虑到本书是工科学生的教材，学生毕业以后，多数去工业研究部门和工厂工作，因此在编写时，力求理论联系实际，着重介绍比较成熟的理论和知识，而对尚有争议、处于发展中的内容则从简，甚至割爱。如生物高分子是重要的研究领域，本书却未作反映。

各种聚合反应的机理和动力学互有差异，但始终认定本书的总目标是要解决聚合速率、平均聚合度、聚合物微观结构、共聚物组成等的影响因素和如何控制的问题。除单体外，对引发剂、催化剂、链转移剂、阻聚剂、乳化剂、分散剂等及其作用，也给予必要的重视。活性种是决定聚合机理和动力学的核心，本书并无过多的笔触作详细的描述，给化学系学生讲课或给研究生讲授高分子专题时，则可补充和发挥。

自由基聚合、自由基共聚、逐步聚合三章内容比较成熟，应成为全书的重点。而离子聚合和配位聚合中有些理论还在发展中，文献极其浩繁，材料难以系统。在一般高分子化学书籍中，除乳液聚合外，对其他聚合方法叙述甚简。考虑到不少工科院校在高分子化工专业教学计划中，并无聚合物生产工艺课程，还考虑到聚合机理和动力学应该紧密联系实际，本书以聚合反应工程的观点，适当扩大了聚合方法（过程）的内容，并举了一些实例。聚合物的化学反应一章，尤其是近年来功能高分子的迅速发展，内容包罗万象，本章各节均可发展成

为独立的选课或专著。在篇幅有限的条件下，只能兼顾各部分内容，作知识性介绍，不作深入论述，目的是给学生一些想法，以打开他们的思路。

逐步聚合主要是官能团间的聚合反应，先介绍似乎便于与有机化学相衔接。但先讲授自由基聚合，可能会给学生以新鲜之感。许多聚合物的化学反应是官能团间的反应，逐步聚合与之紧连在一起似更有利。共聚合可以放在离子聚合之后介绍。但自由基共聚的资料毕竟比较齐全和系统，紧接在自由基聚合之后，更有好处。少量离子共聚内容则放在离子聚合章内。这样处理更有利于离子聚合和配位聚合的紧密联系。

烯类单体通过连锁加聚，在结构形式上变化不大，虽然加聚物的性能有明显的差异。而带官能团的单体经缩聚或逐步聚合后，却形成结构和性能都有显著差别的缩聚物。因此在逐步聚合一章内，通过缩聚机理和聚合方法的具体应用，介绍了许多种缩聚物的合成；在体型缩聚中凝胶点预测之前，介绍了许多种预聚物。表面看来，前后格调似不统一。但这样处理，却可反映出缩聚反应的多样性，补充许多有关缩聚物的知识。

配位聚合由北京化工大学焦书科编写，离子聚合和聚合方法中乳液聚合由浙江大学于在璋编写，其他由浙江大学潘祖仁执笔，并对全书修改通稿。

由于水平的限制，本书在内容选择上和文字表达上均可能存在错误和缺点，敬请读者指正。

主编 潘祖仁
于浙江大学化工系

内 容 提 要

本教材结合当前的教学改革需求，做了第三次修订。全书共分 8 章，在绪论中介绍了高分子的基本概念、分类和命名、聚合反应等内容。其余各章分别介绍了自由基聚合、自由基共聚合、聚合反应、离子聚合、配位聚合、逐步聚合、聚合物化学反应。每章后附有习题。

本书作为四大化学并列教材，适用于工科、理科、师范大学使用，也可供大专、业余大学及科研、生产技术人员参考。

目 录

1. 绪论	1
1.1 高分子的基本概念	1
1.2 聚合物的分类和命名	2
1.2.1 聚合物的分类	2
1.2.2 聚合物的命名	5
1.3 聚合反应	6
1.3.1 按单体和聚合物组成结构变化分类	6
1.3.2 按聚合机理分类	7
1.4 分子量及其分布	8
1.4.1 平均分子量	8
1.4.2 分子量分布	9
1.5 大分子微结构	9
1.6 线形、支链形和交联形大分子	10
1.7 聚集态结构	11
1.7.1 聚集态结构	11
1.7.2 玻璃化温度和熔点	12
1.7.3 高分子液晶态的结构	13
1.8 高分子材料和力学性能	13
1.9 高分子化学发展简史	14
习题	16
2. 自由基聚合	17
2.1 引言	17
2.2 连锁聚合的单体	17
2.3 自由基聚合机理	20
2.3.1 自由基聚合的基元反应	20
2.3.2 自由基聚合反应的特征	23
2.4 链引发反应	23
2.4.1 引发剂和引发作用	24
2.4.2 热引发聚合	30
2.4.3 光引发聚合	31
2.4.4 辐射聚合	33
2.5 聚合速率	34
2.5.1 概述	34
2.5.2 聚合动力学研究方法	35
2.5.3 自由基聚合微观动力学	36
2.5.4 热引发和光引发聚合动力学	39

2.5.5	自由基聚合基元反应速率常数	39
2.5.6	温度对聚合速率的影响	40
2.5.7	自动加速现象	40
2.5.8	聚合过程中速率变化的类型	42
2.6	分子量和链转移反应	42
2.6.1	无链转移时的分子量	42
2.6.2	链转移反应	44
2.7	阻聚和缓聚	50
2.7.1	阻聚剂和阻聚机理	51
2.7.2	烯丙基单体的自阻聚作用	52
2.7.3	阻聚效率和阻聚常数	53
2.7.4	阻聚剂在引发速率测定中的应用	53
2.8	反应速率常数的测定	54
2.8.1	非稳态阶段测定自由基寿命	55
2.8.2	假稳态阶段测定自由基寿命	57
2.8.3	增长和终止速率常数测定方法的发展	59
2.9	分子量分布	60
2.9.1	歧化终止时聚合度分布	60
2.9.2	偶合终止时聚合度分布	62
2.10	聚合热力学	64
2.10.1	热力学一般概念	64
2.10.2	聚合热(焓)	64
2.10.3	聚合上限温度	66
2.11	可控/“活性”自由基聚合	68
	习题	70
3.	自由基共聚合	73
3.1	引言	73
3.1.1	共聚物的类型和命名	73
3.1.2	研究共聚合反应的意义	74
3.2	二元共聚物的组成	74
3.2.1	共聚物组成方程	74
3.2.2	共聚行为类型——共聚物组成曲线	76
3.2.3	共聚物组成与转化率的关系	79
3.2.4	共聚物微结构和链段分布	81
3.2.5	共聚物组成方程的偏离	83
3.3	多元共聚	85
3.4	竞聚率的测定和影响因素	87
3.4.1	竞聚率的测定	87
3.4.2	影响竞聚率的因素	89
3.5	单体和自由基的活性	90
3.5.1	单体的相对活性	91

3.5.2	自由基活性	92
3.5.3	取代基对单体活性和自由基活性的影响	92
3.6	$Q-e$ 概念	95
3.7	共聚合速率	96
3.7.1	化学控制终止	96
3.7.2	扩散控制终止	98
	习题	98
4.	聚合方法	100
4.1	引言	100
4.2	本体聚合	101
4.2.1	甲基丙烯酸甲酯的间歇本体聚合	102
4.2.2	苯乙烯连续本体聚合	102
4.2.3	氯乙烯间歇本体沉淀聚合	103
4.2.4	乙烯高压连续气相本体聚合	103
4.3	溶液聚合	104
4.3.1	自由基溶液聚合	104
4.3.2	离子型溶液聚合	106
4.4	悬浮聚合	106
4.4.1	一般介绍	106
4.4.2	液-液分散和成粒过程	107
4.4.3	分散剂和分散作用	107
4.4.4	氯乙烯悬浮聚合	108
4.4.5	苯乙烯悬浮聚合	109
4.4.6	微悬浮聚合	109
4.5	乳液聚合	110
4.5.1	一般介绍	110
4.5.2	乳液聚合的主要组分	111
4.5.3	乳化剂和乳化作用	111
4.5.4	乳液聚合机理	113
4.5.5	乳液聚合动力学	116
4.5.6	乳液聚合技术进展	118
	习题	122
5.	离子聚合	124
5.1	引言	124
5.2	阳离子聚合	124
5.2.1	阳离子聚合的烯类单体	125
5.2.2	阳离子聚合引发体系和引发作用	126
5.2.3	阳离子聚合机理	127
5.2.4	阳离子聚合动力学	129
5.2.5	影响阳离子聚合的因素	130
5.2.6	聚异丁烯和丁基橡胶	131

5.3 阴离子聚合	132
5.3.1 阴离子聚合的烯类单体	132
5.3.2 阴离子聚合的引发剂和引发反应	132
5.3.3 阴离子聚合引发剂和单体的匹配	134
5.3.4 活性阴离子聚合	135
5.3.5 丁基锂的缔合现象和定向聚合作用	139
5.4 离子聚合与自由基聚合的比较	141
5.5 离子共聚	142
5.5.1 取代基对单体活性的影响	143
5.5.2 溶剂和反离子的影响	143
5.5.3 温度的影响	143
5.6 开环聚合	144
5.6.1 环烷烃开环聚合热力学	144
5.6.2 杂环开环聚合机理和动力学特征	146
5.6.3 环氧烷烃的阴离子开环聚合	146
5.6.4 其他环醚的阳离子开环聚合	149
5.6.5 三氧六环(三聚甲醛)的阳离子开环聚合	150
5.6.6 己内酰胺的阴离子开环聚合	151
5.6.7 环硅氧烷的开环聚合	152
5.6.8 羰基化合物的聚合	153
习题	154
6. 配位聚合	156
6.1 引言	156
6.2 聚合物的立体异构现象	156
6.2.1 立体(构型)异构及其图式	157
6.2.2 立构规整聚合物的性能	159
6.2.3 立构规整度的测定	159
6.3 配位聚合的基本概念	160
6.4 Ziegler-Natta 引发剂	162
6.4.1 Ziegler-Natta 引发剂的组成和溶解性能	162
6.4.2 Ziegler-Natta 引发剂的性质和反应	163
6.5 丙烯的配位聚合	163
6.5.1 Ziegler-Natta 引发剂的组分对聚丙烯等规度和聚合速度的影响	163
6.5.2 Ziegler-Natta 引发体系的发展	166
6.5.3 丙烯配位聚合动力学	167
6.5.4 α -烯烃配位聚合的机理	169
6.6 乙烯配位(共)聚合	172
6.6.1 聚乙烯的生产技术	172
6.6.2 乙烯共聚物	173
6.7 极性单体的配位聚合	174
6.8 茂金属引发剂	175

6.9 共轭二烯烃的配位聚合	176
6.9.1 二烯烃配位聚合的引发剂	177
6.9.2 二烯烃定向聚合的机理	178
习题	179
7. 逐步聚合	181
7.1 引言	181
7.2 缩聚反应	182
7.3 线形缩聚反应的机理	184
7.3.1 线形缩聚和成环倾向	184
7.3.2 线形缩聚机理	184
7.3.3 缩聚中的副反应	185
7.3.4 逐步聚合与连锁聚合的比较	186
7.4 线形缩聚动力学	186
7.4.1 官能团等活性概念	186
7.4.2 线形缩聚动力学	187
7.5 线形缩聚物的聚合度	190
7.5.1 反应程度和平衡常数对聚合度的影响	190
7.5.2 基团数比对聚合度的影响	191
7.6 分子量分布	193
7.7 逐步聚合的实施方法	193
7.7.1 逐步聚合热力学和动力学的特征	193
7.7.2 逐步聚合实施方法	194
7.8 重要线形缩聚物	195
7.8.1 涤纶树脂 (PET)	195
7.8.2 聚碳酸酯 (PC)	196
7.8.3 聚酰胺 (PA)	197
7.8.4 全芳聚酰胺	198
7.8.5 聚酰亚胺	199
7.8.6 聚砜和聚苯醚砜	200
7.8.7 聚苯醚 (PPO) 和聚苯硫醚 (PPS)	200
7.9 体形缩聚	201
7.9.1 无规预聚物	201
7.9.2 结构预聚物	204
7.10 凝胶化作用和凝胶点	207
7.10.1 凝胶点的预测	208
7.10.2 凝胶点的测定方法	212
习题	213
8. 聚合物的化学反应	215
8.1 聚合物基团反应	215
8.1.1 聚合物基团反应的特征	215
8.1.2 纤维素的化学改性	216

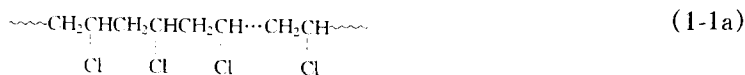
8.1.3	聚醋酸乙烯酯的醇解	218
8.1.4	聚乙烯和聚氯乙烯的氯化	218
8.1.5	二烯类橡胶的氢化、氯化 and 氢氯化	219
8.1.6	苯环上的取代反应	219
8.1.7	环化反应	220
8.2	功能高分子	220
8.2.1	高分子试剂和高分子药物	221
8.2.2	高分子催化剂和固定化酶	222
8.2.3	高分子基质	223
8.3	接枝和嵌段	224
8.3.1	接枝	224
8.3.2	嵌段	226
8.3.3	扩链	227
8.4	交联	228
8.4.1	二烯类橡胶的硫化	228
8.4.2	聚烯烃的过氧化物交联	229
8.4.3	辐射交联	229
8.4.4	其他	230
8.5	降解和老化	230
8.5.1	热降解	230
8.5.2	力化学降解	233
8.5.3	水解、化学降解和生化降解	233
8.5.4	氧化降解	234
8.5.5	光解和光氧化降解	236
8.5.6	老化和耐候性	237
8.5.7	易燃性和阻燃剂	238
	习题	239
	主要参考文献	240

1. 绪 论

1.1 高分子的基本概念

高分子化学是研究高分子化合物（简称高分子）合成和反应的一门科学。就广义来说，还可以包括聚合物的结构和性能。

高分子又称聚合物，其分子量高达 $10^4 \sim 10^6$ 。一个大分子往往由许多简单的结构单元通过共价键重复键接而成。例如聚氯乙烯由许多氯乙烯结构单元重复键接而成。



上式中符号 $\sim$ 代表碳链骨架。为方便起见，上式可缩写成下式。



大分子中端基只占很少一部分，故在上式中略去不计。圆（或方）括号内是结构单元，对聚氯乙烯来说，也是重复单元或单体单元。许多重复单元连接成线形大分子，类似一条链子，因此有时将重复单元俗称为链节。合成聚合物的原料称做单体，通过聚合反应，单体才转变成大分子的结构单元。聚氯乙烯的结构单元与单体的元素组成相同，只是电子结构有所改变。式（1-1b）中括号代表重复连接的意思， n 代表重复单元数，有时定义为聚合度（DP）。

根据式（1-1b），很容易看出，聚合物的分子量^① M 是重复单元的分子量 M_0 与聚合度（DP）或重复单元数 n 的乘积。

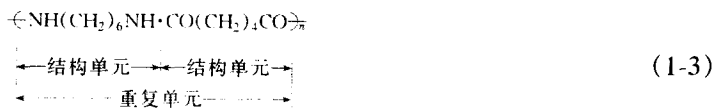
$$M = DP \cdot M_0 \quad (1-2)$$

例如常用聚氯乙烯的聚合度为 600 ~ 1600，其重复单元分子量为 62.5，因此分子量为 4 万 ~ 10 万。

聚乙烯的分子式习惯写成 $\left[\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n$ ，以便容易看出其单体单元，而不写成 $\left[\text{CH}_2 \right]_n$ 。

由一种单体聚合而成的聚合物称为均聚物，如上述的聚氯乙烯和聚乙烯。由两种以上单体共聚而成的聚合物则称做共聚物，如氯乙烯-醋酸乙烯共聚物。

聚酰胺一类聚合物的结构式有着另一特征，例如尼龙-66



式（1-3）中括号内的重复单元由 $\text{—NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH—}$ 和 $\text{—CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO—}$ 两种结构单元

^① 本教材中，分子量均指相对分子质量。

组成，分别由两种单体己二胺 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 和己二酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 经聚合反应失去水后的结果。这种结构单元就不能称做单体单元。

涤纶聚酯式(1-4)也有类似的情况



有些场合曾将这类聚合物的两种结构单元总数称做聚合度，记作 $\overline{X}_n$ 。这样，式(1-3)和式(1-4)中的聚合度将是重复单元数的2倍，即 $\overline{X}_n = 2n = 2DP$ 。使用时应加注意。

1.2 聚合物的分类和命名

随着高分子科学技术的发展，聚合物的种类日益增多，迫切需要一个科学的分类方案和系统命名法。

1.2.1 聚合物的分类

可以从单体来源，合成方法、用途、成型热行为、结构等不同角度，对聚合物进行多种分类。例如按用途，可粗分成合成树脂和塑料、合成橡胶、合成纤维等；按热行为，可分成热塑性和热固性聚合物；但从高分子化学角度考虑，则按主链结构将聚合物分成碳链、杂链、和元素有机三大类，更为确切。

(1) 碳链聚合物 大分子主链完全由碳原子组成，绝大部分烯类和二烯类的加成聚合物属于这一类，如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等，详见表1-1。

表 1-1 碳链聚合物

聚合物	符 号	重 复 单 元	单 体	玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$
聚乙烯	PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-125	线型 135
聚丙烯	PP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	-10	全同 170
聚异丁烯	PIB	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}$	-73	44
聚苯乙烯	PS	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	100	全同 240
聚氯乙烯	PVC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	81	
聚偏二氯乙烯	PVDC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}$	-17	198
聚氟乙烯	PVF	$-\text{CH}_2-\underset{\text{F}}{\text{CH}}-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{F}}{\text{CH}}$	-20	200
聚四氟乙烯	PTFE	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$		327

续表

聚合物	符号	重复单元	单体	玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$
聚三氟氯乙烯	PCTFE	$\begin{array}{c} \text{---CF}_2\text{---CF---} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CF}_2=\text{CF} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	45	218
聚丙烯酸	PAA	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$		
聚丙烯酰胺	PAM	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$		
聚丙烯酸甲酯	PMA	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	6	
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	105	全同 160
聚丙烯腈	PAN	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	104	317
聚醋酸乙烯酯	PVAc	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	28	
聚乙烯醇	PVA	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2=\text{CH}) \text{ 假想} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	85	258
聚乙烯基烷基醚		$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	-25	86
聚丁二烯	PB	$\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---}$	$\text{CH}_2=\text{CH---CH=CH}_2$	-108	2
聚异戊二烯	PIP	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C=CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C---CH=CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-73	
聚氯丁二烯	PCP	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C=CH---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C---CH=CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$		

(2) 杂链聚合物 大分子主链中除了碳原子外, 还有氧、氮、硫等杂原子, 如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯等, 详见表 1-2。这类大分子链中都有特征基团。

表 1-2 杂链和元素有机高分子

类型	聚合物	结构单元	原料	玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$
聚醚 ---O---	聚甲醛	$\text{---O---CH}_2\text{---}$	HCHO 或 $(\text{CH}_2\text{O})_n$	-85	195
	聚环氧乙烷	$\text{---O---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	-67	66
	聚双(氯甲基)丁氧环	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{---O---CH}_2\text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{Cl---CH}_2\text{---C---CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{---O} \end{array}$		