



第五章 合成高分子

第一节 合成高分子的基本方法

[核心素养发展目标] 1.了解合成高分子的组成与结构特点,能依据合成高分子的结构分析其链节和单体。2.了解加聚反应和缩聚反应的特点。3.能用常见的单体写出简单的聚合反应化学方程式和聚合物的结构式。4.从有机高分子的结构特点出发,掌握合成有机高分子的基本方法,培养推理、概括能力。

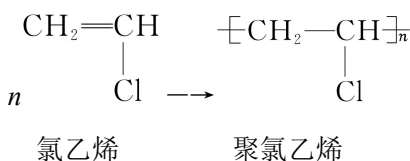
一、加成聚合反应

1. 有机高分子

高分子的相对分子质量比一般有机化合物大得多,通常在 10^4 以上。合成高分子的基本方法包括加成聚合反应和缩合聚合反应,前者一般是含有双键的烯类单体发生的聚合反应,后者一般是含有两个(或两个以上)官能团的单体之间发生的聚合反应。

2. 加成聚合反应

在一定条件下,通过相互加成的方式连接成链状的高分子的反应称为加成聚合反应,简称加聚反应。



其中, $\text{CH}_2=\text{CH—Cl}$ 为单体, $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 为链节, 又称重复结构单元, n 为聚合度, 且聚合物的平均相对分子质量 = 链节的相对质量 $\times n$ 。

3. 加成聚合反应的特点

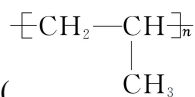
- (1) 单体一般含有碳碳双键、碳碳三键等不饱和键。
- (2) 没有小分子物质生成, 原子利用率为 100%。
- (3) 一般链节的主链只含有碳原子。

「正誤判断」

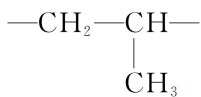
- (1)链节是高分子化合物中重复出现的结构单元, 如聚乙烯的链节是 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ()
- (2)丙烯和聚丙烯都能使溴水褪色()
- (3)高分子化合物都没有固定的熔、沸点()
- (4)油脂属于高分子化合物()
- (5)高分子化合物分子中只含 C、H、O 三种元素()

答案 (1)× (2)× (3)√ (4)× (5)×

「深度思考」



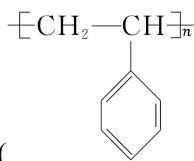
1. 聚丙烯($\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$)的单体结构简式为_____，链节为_____；聚合度为_____，聚合物的平均相对分子质量为_____。



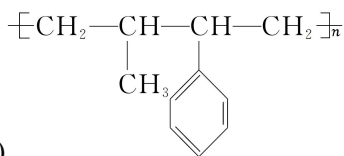
答案 $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ CH_3 n $42n$

解析 聚丙烯由丙烯聚合而成，所以其单体结构简式为 $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ ，平均相对分子质量为 $42n$ 。

2. 将下列高分子材料所用的单体填入相应的横线上。

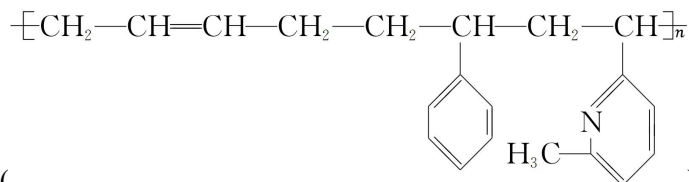


- (1) 聚苯乙烯()的单体为_____。

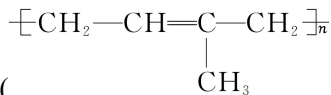


- (2)  的单体为_____。

(3) 丁苯吡橡胶



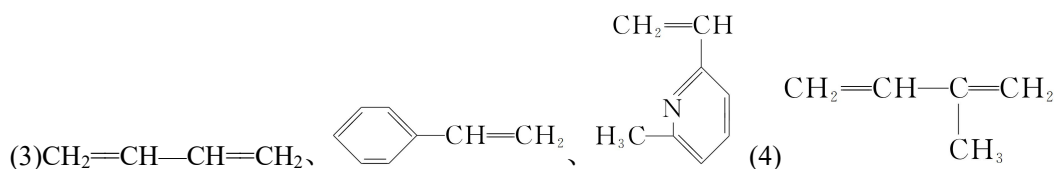
- () 的单体为_____。



- (4)天然橡胶(CH_3)的单体为_____。

答案 (1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$

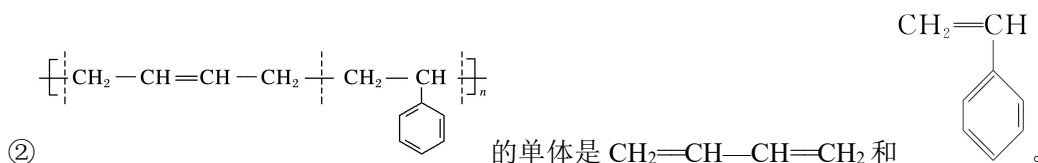
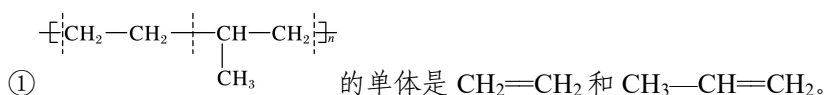
(2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 



■ 归纳总结 ■

加聚物的单体

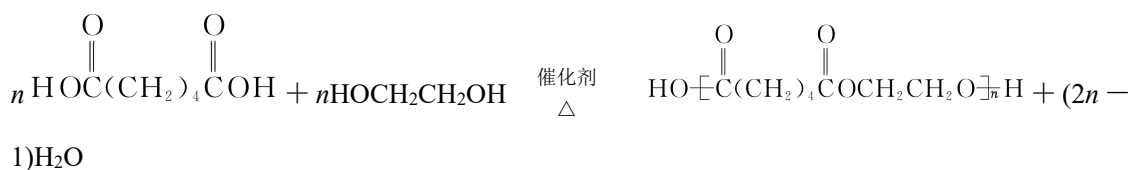
从一端划线断开，隔一键断一键，然后半键闭合成键即可。



二、缩合聚合反应

1. 缩合聚合反应

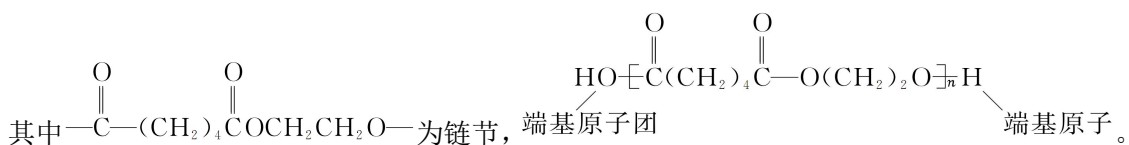
由单体分子间通过缩合反应生成高分子的反应称为缩合聚合反应(简称缩聚反应)。



己二酸

乙二醇

聚己二酸乙二酯



2. 缩合聚合反应特点

(1) 缩聚反应的单体常含有两个或两个以上能相互作用的原子或原子团。

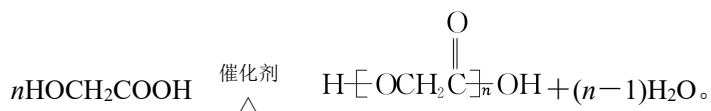
(2) 缩聚反应生成缩合聚合物(简称缩聚物)的同时，还伴有小分子副产物(如 H_2O 等)的生成。

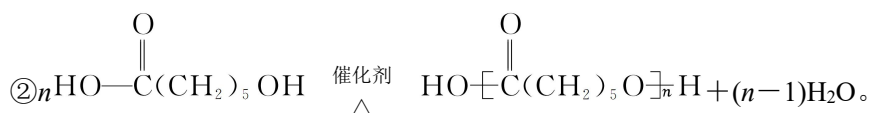
由一种单体进行缩聚反应，生成的小分子物质的量一般为 $n-1$ ；由两种单体进行缩聚反应，生成的小分子物质的量一般为 $2n-1$ 。

3. 常见的缩聚反应

(1) 羟基酸缩聚

① HOCH_2COOH 的缩聚

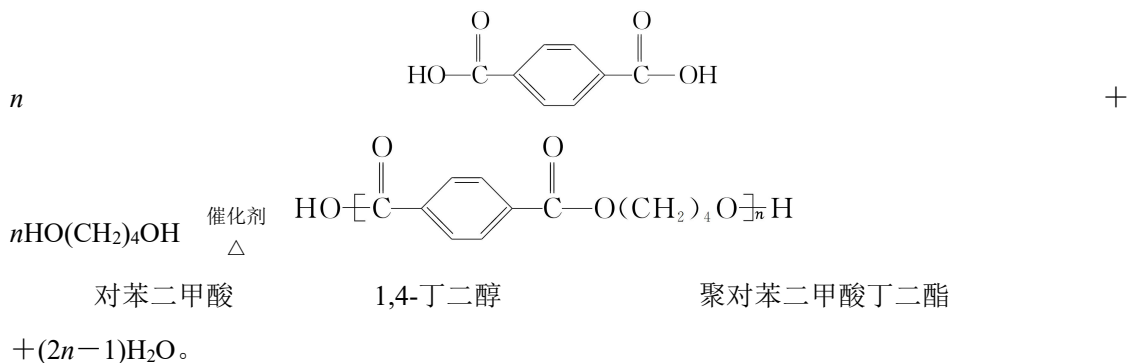




6-羟基己酸

聚-6-羟基己酸酯

(2) 酸醇缩聚



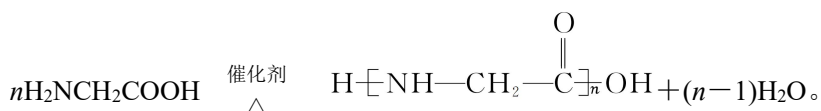
对苯二甲酸

1,4-丁二醇

聚对苯二甲酸丁二酯

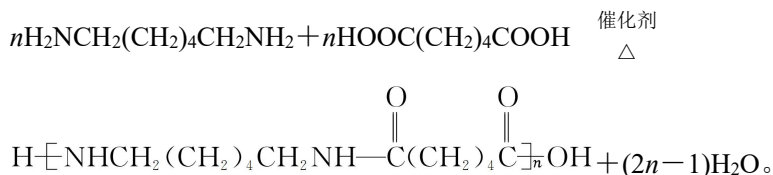
(3) 氨基酸缩聚

如氨基乙酸的缩聚:



(4) 胺与酸的缩聚

如己二胺与己二酸的缩聚:



【正误判断】

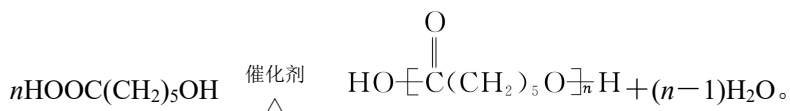
- (1) 有机高分子化合物都是由小分子通过缩聚反应合成的()
- (2) 加聚反应的原子利用率为 100%()
- (3) 缩聚反应生成高分子化合物的同时, 还有 H_2O 等小分子物质生成()
- (4) 将缩聚高分子化合物的中括号去掉, 即得到单体()
- (5) 缩聚反应聚合物的链节和单体的化学组成不相同()

答案 (1)× (2)√ (3)√ (4)× (5)√

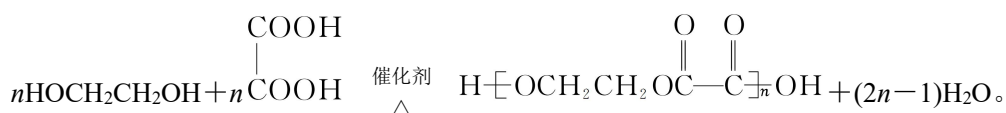
【深度思考】

1. 完成下列缩聚反应的化学方程式。

(1) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ 的缩聚:



(2) 乙二酸与乙二醇的缩聚:



(3) 己二酸与 1,4-丁二醇的缩聚: $n\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH} + n\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}}$



2. 找出下列高分子化合物的单体, 并按要求填空。

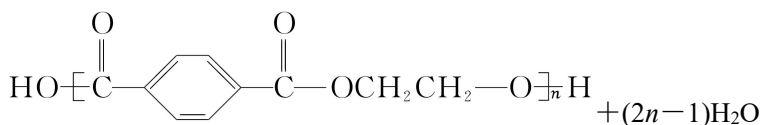
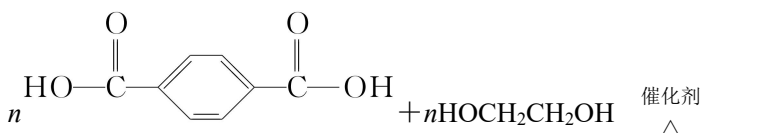
(1) 锦纶($\text{H} \left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \end{array} \right]_n \text{OH}$)的单体为_____, 反应类型为_____。

(2) 涤纶($\text{HO} \left[\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \end{array} \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n \text{H}$)去掉中括号和 n 再水解的单体为_____, 反应类型为_____, 制备涤纶的化学方程式为_____。

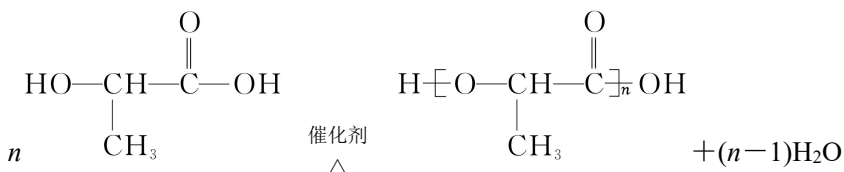
(3) $\text{H} \left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \end{array} \right]_n \text{OH}$ 的单体为_____, 反应类型为_____, 由单体合成该物质反应的化学方程式为_____。

答案 (1) $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ 缩聚反应

(2) $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 缩聚反应



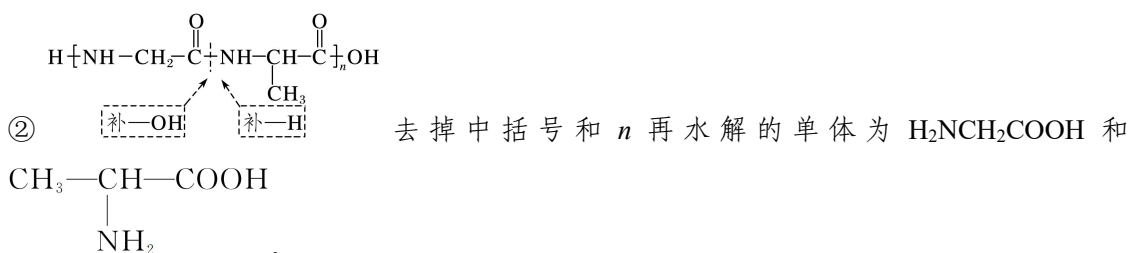
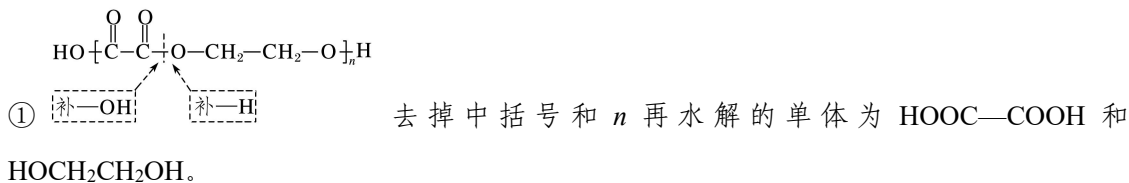
(3) $\text{HO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \end{array} \text{OH}$ 缩聚反应



■ 归纳总结 ■

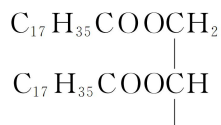
缩聚物的单体

去掉中括号和 n ，若有酯基、酰胺基等可以水解的官能团，则水解成更小的单体。



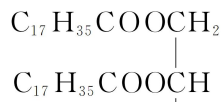
随堂演练 知识落实

1. 下列说法正确的是()



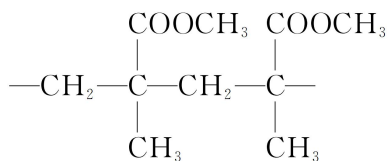
- A. 高分子化合物是指相对分子质量很大的物质，如 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}_2$
- B. 对于一块高分子材料来说， n 是一个整数值，则它的相对分子质量是确定的
- C. 乙烯和聚乙烯的最简式相同
- D. 聚氯乙烯是天然有机高分子化合物

答案 C



解析 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOCH}_2$ 是硬脂酸甘油酯，不属于高分子化合物，A 项错误；对于一块高分子材料来说，它是由许多聚合度相同或不同的高分子化合物组成的， n 是一个平均值，即它的相对分子质量只能是一个平均值，B 项错误；乙烯和聚乙烯的最简式均为 CH_2 ，C 项正确；聚氯乙烯是合成有机高分子化合物，D 项错误。

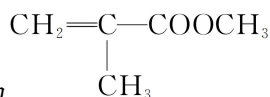
2. 某聚合物具有如下结构片段：



，下列关于其单体的说法不正确的是()

- A. 能使酸性 KMnO_4 溶液褪色
- B. 与 NaOH 溶液共热可生成一种钠盐
- C. 能催化加氢生成 2-甲基丙酸甲酯
- D. 可形成顺反异构体

答案 D



解析 由该聚合物的结构片段可知其单体为 $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ，分子中含有碳碳双键和酯基。由于含有碳碳双键，可使酸性 KMnO_4 溶液褪色，可与 H_2 发生加成反应生成 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (2-甲基丙酸甲酯)，A、C 项正确；含有酯基可在碱性条件下水解生成钠盐，B 项正确；由于单体中其中一个双键碳上有两个氢原子，不可能形成顺反异构体，D 项错误。

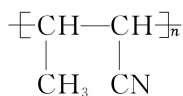
3. 下列化合物中：

- A. $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
- B. $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
- C. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$
- D. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- E. $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

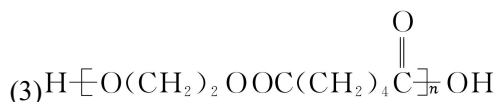
(1) 可发生加聚反应的化合物是_____ (填字母)，加聚物的结构简式为_____。

(2) 同种分子间可发生缩聚反应生成酯基的化合物是_____ (填字母)，缩聚物的结构简式为_____。

(3) B 和 E 反应生成的缩聚物的结构简式为_____。



答案 (1) C



解析 C 分子结构中含有碳碳双键，所以可发生加聚反应；A 分子结构中含有羟基和羧基，所以单体间可发生缩聚反应。

课时对点练

基础对点练

题组一 有机高分子

1. 下列有关高聚物的叙述中, 正确的是()

- A. 相对分子质量都很大, 结构都很复杂
- B. 相对分子质量很大, 结构往往并不复杂
- C. 相对分子质量很少上千, 但结构比较复杂
- D. 高聚物都是通过聚合反应制得的

答案 B

解析 高聚物虽然相对分子质量很大, 但在通常情况下, 结构并不复杂, 它们是由简单的结构单元重复连接而成的。

2. 下列说法正确的是()

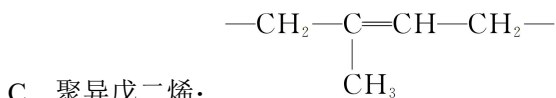
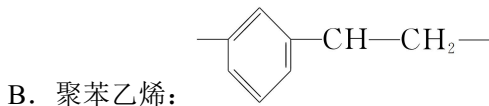
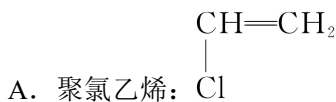
- A. 油脂是高级脂肪酸甘油三酯, 其相对分子质量较大, 所以是有机高分子
- B. 聚乙烯是由乙烯经加聚反应合成的, 所以聚乙烯和乙烯的化学性质相同
- C. 聚乙烯是由乙烯经加聚反应合成的, 但是聚乙烯的基本结构和乙烯的结构不同
- D. 一块无色透明的塑料的成分是聚乙烯, 所以是纯净物, 有固定的相对分子质量

答案 C

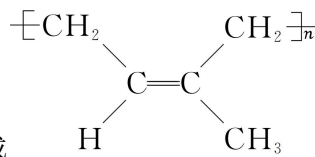
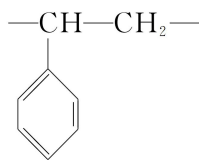
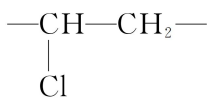
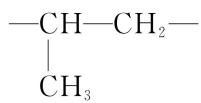
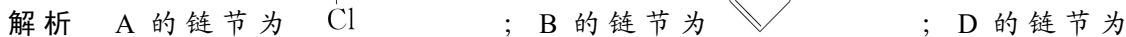
解析 油脂的相对分子质量只有几百, 而有机高分子化合物的相对分子质量通常在 10^4 以上, 所以油脂不是有机高分子化合物, A 错误; 乙烯在发生加聚反应时, 碳碳双键打开, 所以聚乙烯中没有碳碳双键, 因此二者结构和化学性质都不相同, B 错误、C 正确; 塑料的组成成分是聚乙烯, 但是合成聚乙烯所用的乙烯分子的数目不同, 聚合度不同, 所以塑料不是纯净物, 而是混合物, D 错误。

题组二 加成聚合反应

3. 下列高分子化合物对应的链节正确的是()

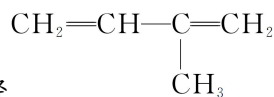


答案 C



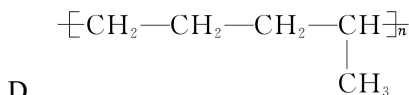
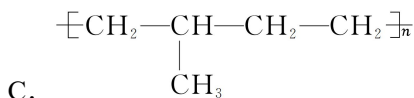
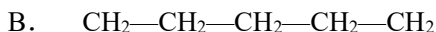
4. 下列单体能在一定条件下发生加聚反应生成 $\text{H} \quad \text{CH}_3$ 的是()

- 答案 B



解析 根据链节上的碳原子数目和键的类型可判断其单体是二烯烃

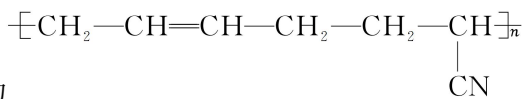
A. $\text{CH}_2\text{—CH}_2$



D.

答案 B

解析 加聚反应仅与小分子中的不饱和碳原子有关，原不饱和碳原子上的原子或原子团在高分子化合物中作支链。



6. 丁腈橡胶的结构简式为

高温性能, 合成丁腈橡胶的原料是()

- ① $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ② $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$
③ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ ④ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$
⑤ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ ⑥ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

- A. ③⑥
- B. ②③
- C. ①③
- D. ④⑤

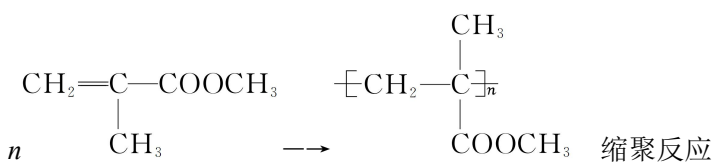
答案 C

解析 由丁腈橡胶的结构简式可知为加聚产物, 根据加聚产物单体的判断方法“见双键, 四

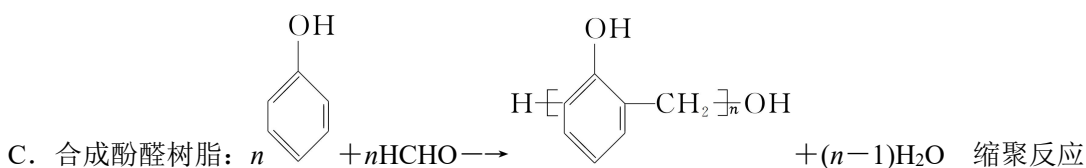
答案 D

10. 下列合成高分子化合物的反应的化学方程式及类型均正确的是()

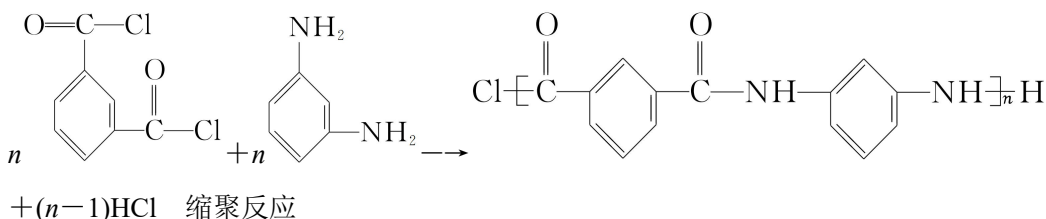
A. 合成有机玻璃:



B. 合成橡胶: $n \text{ CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 加聚反应



D. 合成 HT 纤维:



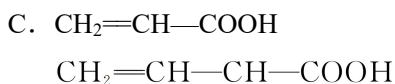
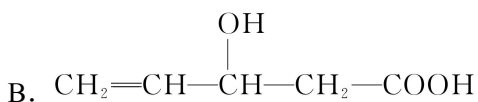
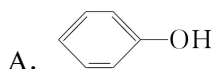
答案 C

解析 A 项, 反应类型判断错误, 应该是加聚反应; B 项, 产物的结构简式书写错误, 应该



综合强化练

11. 下列物质中, 既能发生加成反应, 又能发生加聚反应, 还能发生缩聚反应的是()

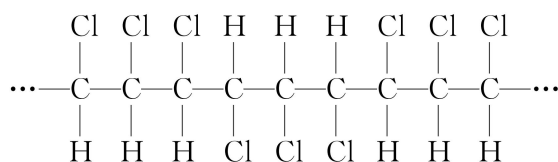


答案 B

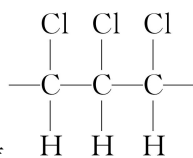
解析 苯酚能发生加成反应(与 H_2), 能发生缩聚反应(与 HCHO), 不能发生加聚反应, 故 A 错误; B、C、D 中的碳碳双键都能发生加成、加聚反应, 但 C、D 中都只含有羧基, 不能发

生缩聚反应，而 B 中含有羟基和羧基，可以发生缩聚反应。

12. 某高分子化合物的部分结构如下：

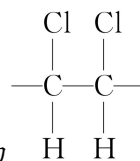


下列说法不正确的是()

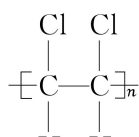


- A. 聚合物的链节是 $\begin{array}{ccc} \text{Cl} & \text{Cl} & \text{Cl} \\ | & | & | \\ -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}- \\ | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$
- B. 聚合物的分子式为 $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)_n$
- C. 聚合物的单体是 $\text{CHCl}=\text{CHCl}$
- D. 若 n 为聚合度，则该聚合物的平均相对分子质量为 $97n$

答案 A

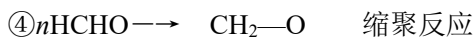
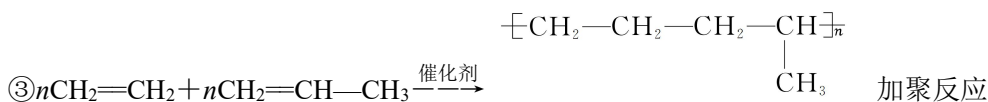
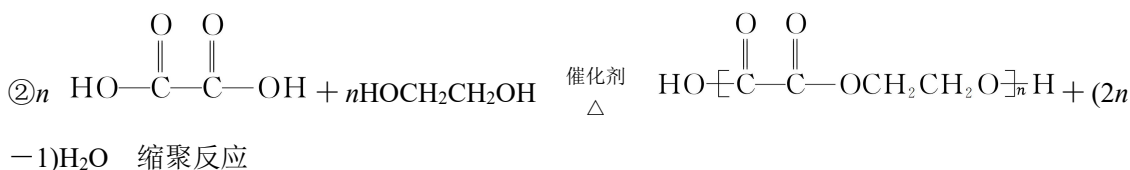


解析 因碳碳单键可以旋转，则可判断题给聚合物的重复结构单元(即链节)为 $\begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{Cl} \\ | & | \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ ，



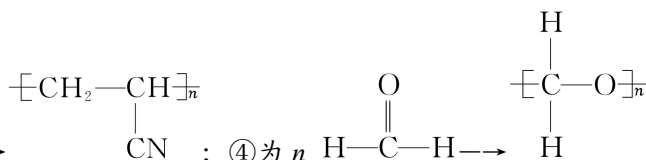
该聚合物的结构简式为 $\begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{Cl} \\ | & | \\ \text{[C} & -\text{C]}_n \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ ，分子式为 $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)_n$ ，平均相对分子质量为 $97n$ ，聚合物的单体是 $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ 。

13. 下列合成有机高分子材料的化学方程式和反应类型都正确的是()



- A. ①② B. ②③ C. ②④ D. ①④

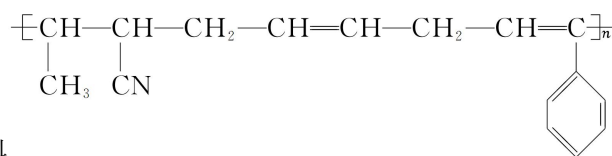
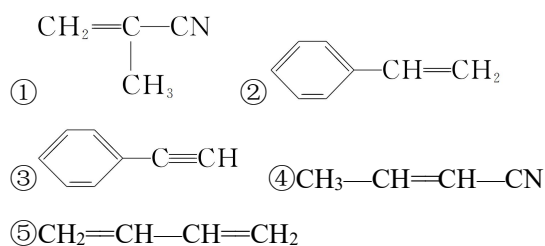
答案 B



解析 ①为 $n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{[CH}_2-\text{CH]}_n \\ | \\ \text{CN} \end{array}$ ；④为 $n \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{[C}-\text{O}]_n \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ，应是

加聚反应；②中有 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ ，为缩聚反应；③中仅有 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$ ，为加聚反应。

14. (2020·大连二十四中月考)有下列 5 种有机物：



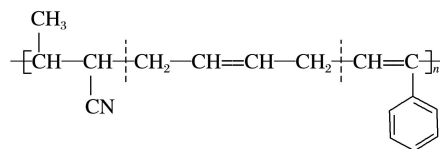
其中可用于合成高分子材料  的正确组合为

()

- A. ①②④ B. ①②⑤
C. ②④⑤ D. ③④⑤

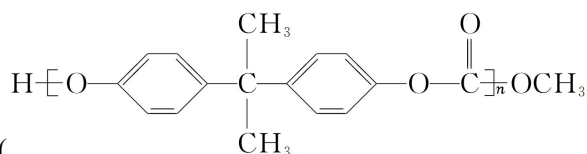
答案 D

解析 根据题给结构简式可知，该有机物为加聚反应的产物，在链节主链上按照“两端收中



间断”的原则，画线断开： ，则可以得到该有机物的三

种单体：③ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、④ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ 、⑤ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。



15. (2020·北京昌平区高二期末)聚碳酸酯 M()

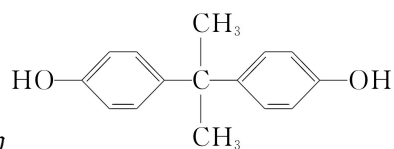
的透光率良好。它可制作车、船、飞机的挡风玻璃，以及眼镜片、光盘、唱片等。它可用绿

色化学原料 X($\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3$)与另一种原料 Y 在一定条件下反应制得，同时生成甲醇。

下列说法不正确的是()

- A. X、Y 生成聚碳酸酯发生的是缩聚反应
B. X、Y 反应过程中，X 中的 $-\text{CH}_3$ 与 Y 中的 $-\text{OH}$ 的结合得到甲醇
C. Y 的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$
D. Y 的核磁共振氢谱有 4 个吸收峰

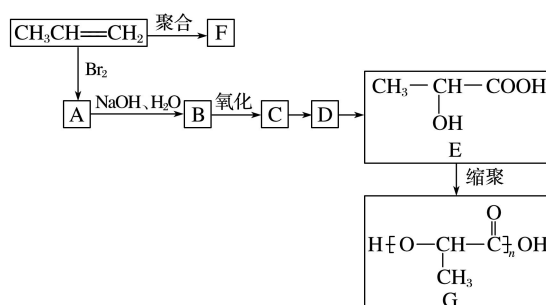
答案 B



解析 由聚碳酸酯的结构简式可知其单体 Y 的结构简式为

A 对, X、Y 生成聚碳酸酯的同时生成甲醇, 该反应为缩聚反应; B 错, 由 X 中的 —OCH_3 与 Y 中的 —H 结合生成甲醇; C、D 对, 由结构简式知, Y 的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 分子中共含 4 种不同化学环境的氢原子, 则其核磁共振氢谱有 4 个吸收峰。

16. 丙烯和乙烯都是重要的化工原料。由丙烯经过下列反应可得到 F、G 两种高分子化合物, 它们都是常用的塑料。



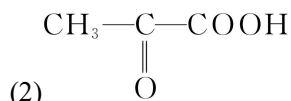
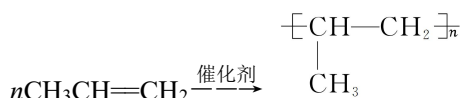
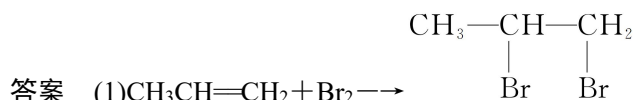
(1) 丙烯生成 A 和 F 的化学方程式分别为 _____、
_____。

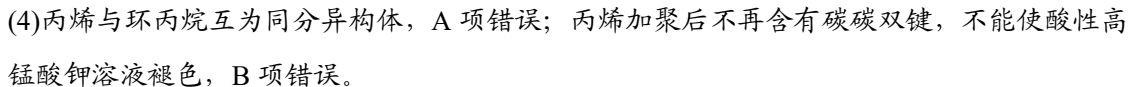
(2) D 生成 E 的反应是原子利用率 100% 的反应, 且 D 不能使溴的四氯化碳溶液褪色, 则 D 的结构简式为 _____
_____。

(3) 一定条件下, 两分子 E 之间脱去一分子水生成一种具有芳香气味的物质。请写出反应的化学方程式: _____
_____。

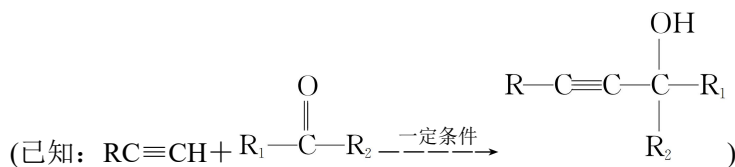
(4) 下列说法不正确的是 _____ (填字母)。

- A. 丙烯没有同分异构体
- B. 聚丙烯能使酸性高锰酸钾溶液褪色
- C. 1 mol E 与足量金属钠反应可以生成 22.4 L 氢气(标准状况)
- D. 化合物 G 属于酯类





17. PBS 是一种可降解的聚酯类高分子材料, 可由马来酸酐等原料经如图所示路线合成。



(1) $A \rightarrow B$ 的反应类型是 _____ ； B 的结构简式是 _____ 。

(2)C中含有的官能团名称是_____；D的名称(系统命名)是_____。

(3)半方酸是马来酸酐的同分异构体,分子中含1个环(四元碳环)和1个羟基,但不含—O—O—。半方酸的结构简式是_____。

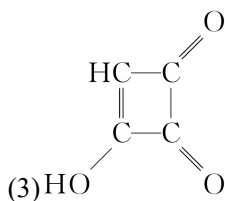
(4)由 B 和 D 合成 PBS 的化学方程式是_____。

(5) 下列关于 A 的说法正确的是 (填字母)。

- a. 能使酸性 KMnO_4 溶液或溴的 CCl_4 溶液褪色
- b. 能与 Na_2CO_3 反应，但不与 HBr 反应
- c. 能与新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应
- d. 1 mol A 完全燃烧消耗 5 mol O_2

答案 (1)加成反应 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

(2)碳碳三键、羟基 1,4-丁二醇





(5)ac

解析 (1)依据烯烃的性质知, A→B 的反应是 $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ 与氢气发生的加成反应, 故 B 的结构简式为 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。(2)利用已知信息和合成路线可知, C 的结构简式为 $\text{HOCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$, 其中所含官能团的名称为碳碳三键、羟基; D 的碳链上 1、4 号碳原子连有羟基, 故 D 的名称为 1,4-丁二醇。(3)根据马来酸酐的分子式($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$)和半方酸的结构特点可写出其结构简式。(4)根据 B、D 的结构简式可知合成 PBS 的反应为缩聚反应。(5)物质 A 中含有碳碳双键, 能使酸性 KMnO_4 溶液褪色, 能与溴的 CCl_4 溶液发生加成反应使其褪色, a 项正确; 物质 A 可与 HBr 发生加成反应, b 项错误; 物质 A 含有羧基, 可与新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 发生中和反应, c 项正确; 1 mol A 完全燃烧消耗 3 mol O_2 , d 项错误。