



“聚合物、单体”的快速判定方法

◇ 北京 安全利

聚合反应是由单体合成聚合物的过程,能够进行聚合反应形成高分子化合物的小分子化合物被称为单体.高分子化合物中化学组成相同、可重复的最小单元称为链节,也称重复结构单元.聚合反应分为加聚、缩聚和开环聚合.加聚反应即加成聚合反应,通过单体间相互加形成新的大分子,无副产物.缩聚反应即缩合聚合反应,通过单体间脱去水、醇、卤化氢等小分子,缩合形成新的大分子,有副产物.开环聚合是指环状化合物单体经过开环加成转变为线型聚合物的反应.聚合物和单体的判定是近年来的高频考点.笔者认为不论哪种类型的聚合都要弄清反应机制,明确断键、成键的位置和方式.这些枯燥的原理,若能借助逆向思维去分析,可以灵活地思考,最大限度地拓展学生的思路.看上去较复杂的难题,就会变成简单的易解之题.结合选修5《有机化学基础》相关知识,并对高考真题和模拟试题进行总结和扩展,得出不同类型聚合反应中聚合物和单体的快速判定方法.

1 加聚反应

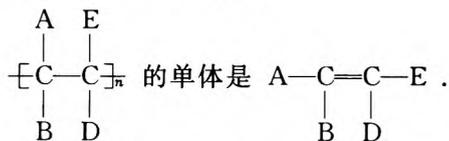
一般情况下,在链节外没有端基原子或原子团的聚合物是由加聚反应形成的.常见的形式有:乙烯型、1,3-丁二烯型及二者组合型.

1) 链节中只有2个碳原子(乙烯型).

a) 聚合物→单体: ① 去掉 $[]_n$ 和2个半键. ② 将链节中的C—C变成C=C即可.

b) 单体→聚合物: 将与碳碳双键相连的原子或原子基团放到双键碳的上边或下边,碳碳双键变为单键,并各伸出1个半键再加上 $[]_n$ 即可.

用通式来表示:(A、B、D、E代表不同的原子或原子基团,H原子可与碳合并.)

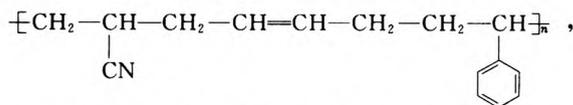


2) 链节中的碳原子超过2个(1,3-丁二烯型或二者组合型).

聚合物→单体: ① 去掉 $[]_n$ 和2个半键. ② 将链节中碳碳键进行变换.即,单键变为双键,双键变为

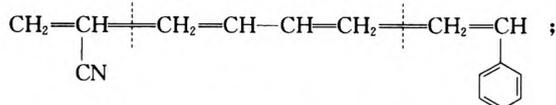
单键. ③ 从链节的一端开始数,碳原子超过四键就从后边断开.

例1 工程塑料ABS树脂,结构简式为



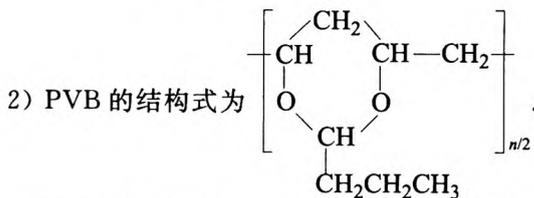
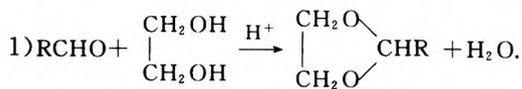
合成时用了3种单体,请写出这3种单体的结构简式.

分析 ① 去掉中括号和2个半键; ② 单键变为双键,双键变为单键,可以将其变换为:



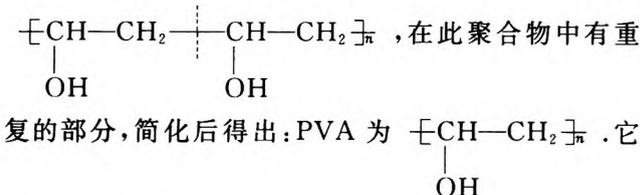
③ 从左向右碳原子超过四键就从后边断开,得到 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ 3种单体.

例2 (2011年北京卷第28题节选)已知:



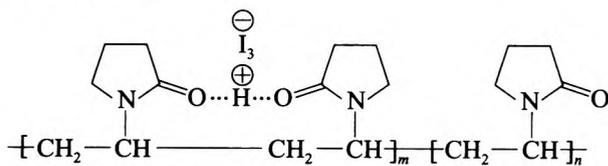
聚合物PVB由聚合物PVA与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 反应所得.聚合物PVA结构简式为_____.

分析 利用题目给出的信息得出:



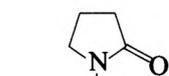
一般由乙酸与乙炔通过加成→加聚→水解反应制得.

例3 (2017年北京卷第11题节选)聚维酮碘的水溶液是一种常见的碘伏类缓释消毒剂,聚维酮通过氢键与 HI_3 形成聚维酮碘,其结构表示如下(图中虚线表示氢键):



则聚维酮分子由 $(m+n)$ 个单体聚合而成.判断此说法是否正确?

分析 根据观察可以知道,聚维酮的单体是



$\text{CH}_2=\text{CH}$, 单体数目应为 $2m+n$.

2 缩聚反应

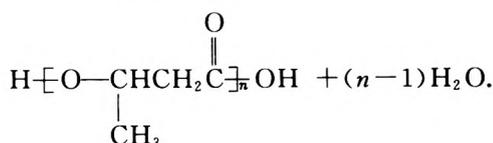
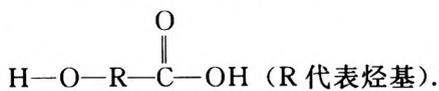
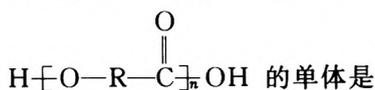
一般情况下,在链节外有原子或原子基团的聚合物是由缩聚反应形成的.

1) 羟基羧酸型(乳酸型).

这种聚合物的单体中既有羟基又有羧基.

a) 聚合物 \rightarrow 单体: 只需将 $[\]_n$ 去掉即可.

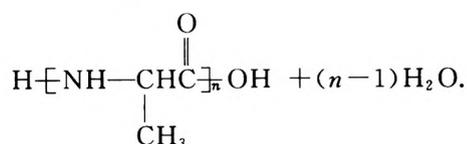
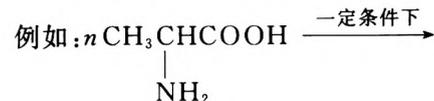
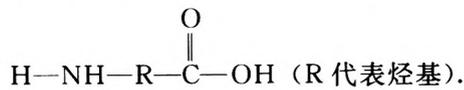
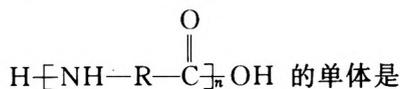
b) 单体 \rightarrow 聚合物: 将羟基和羧基放在两端, 依据“酸脱羟基、醇脱氢”的原则, 在相应断键位置加上 $[\]_n$ 即可. 即羟基、羧基横向放, 断键位置加括号 $[\]_n$.



2) 氨基酸型(多肽).

a) 聚合物 \rightarrow 单体: 只需将 $[\]_n$ 去掉即可.

b) 单体 \rightarrow 聚合物: 将氨基和羧基放在两端, 依据“酸脱羟基、氨脱氢”的原则, 在相应的断键位置加上 $[\]_n$ 即可.



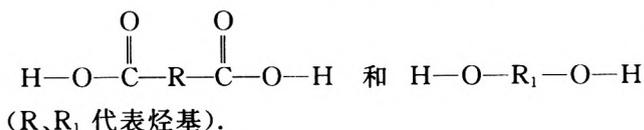
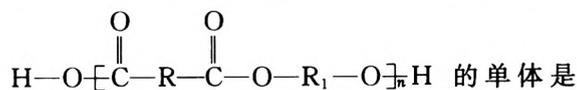
3) 二酸与二醇型.

a) 聚合物 \rightarrow 单体:

① 去掉聚合物中的 $[\]_n$;

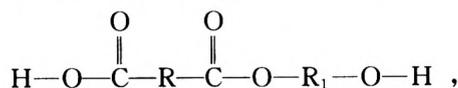
② 将链节中的 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 断开, 在相应位置补

上一OH 和—H, 得到 2 种单体. 单体的结构是对称的.



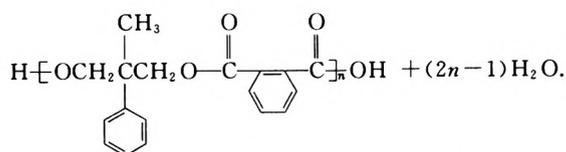
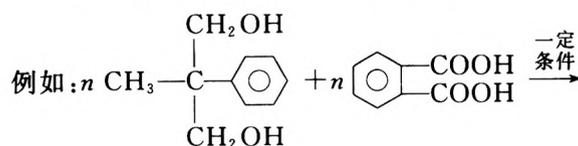
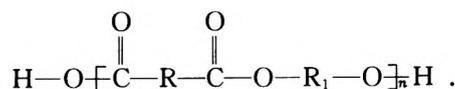
b) 单体 \rightarrow 聚合物.

① 将 1 个羟基与 1 个羧基进行酯化后, 得到



转变成羟基—羧酸型.

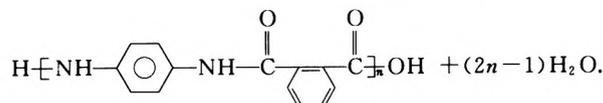
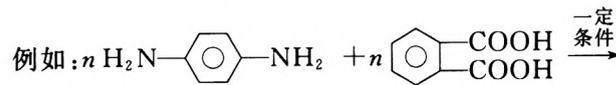
② 利用羟基—羧酸型单体确定聚合物的方法可得



即, 羟基、羧基横向放, 一羧一羟形成酯, 断键位置加括号 $[\]_n$.

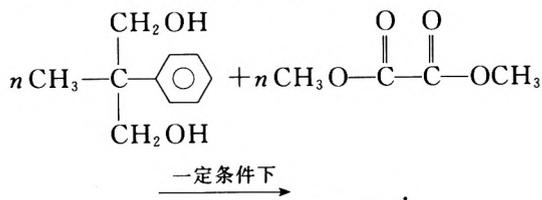
4) 二酸二氨型.

此种类型与二酸二醇型原理相同, 在此不再赘述.



扩展 在许多题目中应用给出信息来书写缩聚的产物, 实际上是考查对二酸二醇缩聚原理的理解, 将其进行扩展应用.

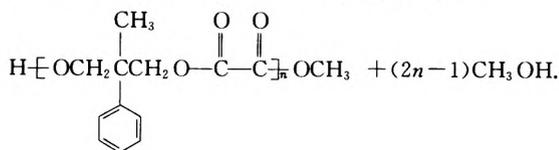
例 4 已知: $\text{RCOOR}_1 + \text{R}_2-\text{OH} \xrightarrow{\text{一定条件下}} \text{RCOOR}_2 + \text{R}_1-\text{OH}$, 完成化学方程式:



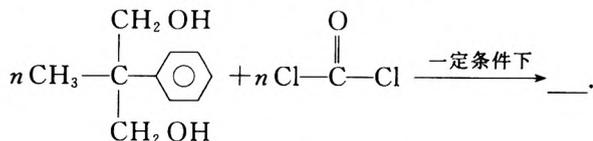
分析 此题给出的信息是酯交换反应, 题干是二



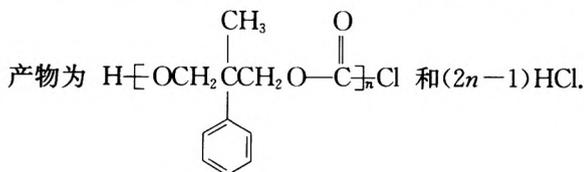
醇与二酯缩聚.与二酸二醇缩聚对比,只需将羧基中羟基上的一H换成—CH₃即可.所得产物为



例 5 已知: $\text{RO}-\text{H} + \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{一定条件下}}$
 $\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} + \text{HCl}$, 完成化学方程式:

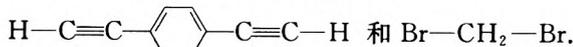


分析 此题是二醇与光气(碳酰氯)缩聚,与二酸二醇缩聚对比,只需将羧基中的一OH换成—Cl即可.所得



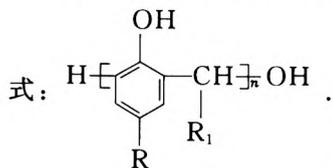
例 6 已知: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{R}'-\text{Br} \xrightarrow{\text{一定条件下}}$
 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br} + \text{HBr}$ (R, R' 表示氢原子或烃基).利用该反应合成导电高分子材料的结构式为 $\text{H} \left[\text{C}\equiv\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}\equiv\text{C} - \text{CH}_2 \right]_n \text{Br}$, 它的单体是_____.

分析 题中所给信息是碳、碳三键上的氢原子与溴代烃发生取代反应. $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ 中的 $\text{C}-\text{C}$ 是去掉 H 原子和 Br 原子后新形成的.其单体只需断开 $\text{C}-\text{C}$, 补上 H 原子和 Br 原子即可.故单体为

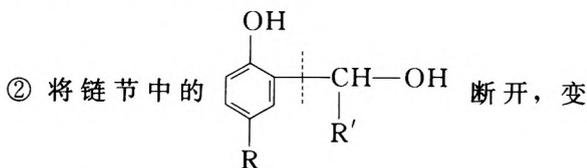


5) 酚醛树脂型.

a) 聚合物 → 单体. 邻位缩聚的通



① 去掉聚合物中的 $[\]_n$;



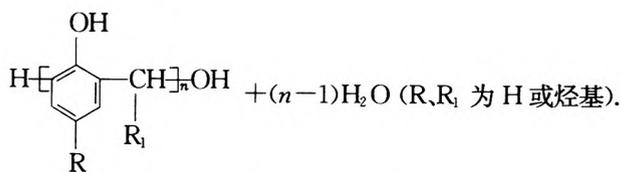
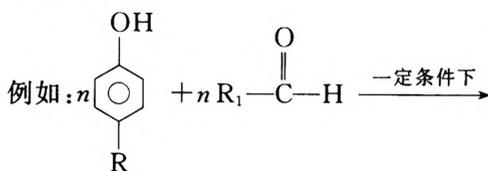
—CH—OH为—CHO, 得到 2 种单体. 即



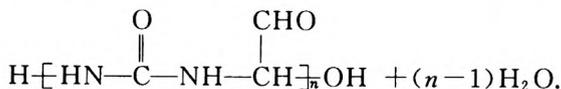
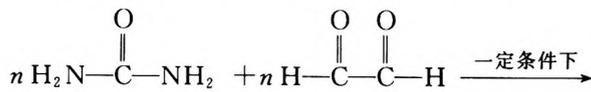
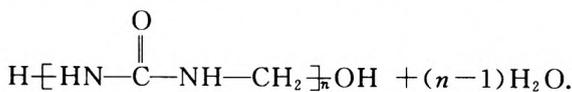
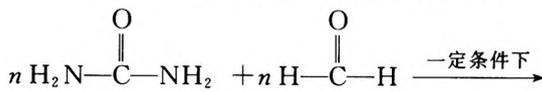
b) 单体 → 聚合物(为书写方便,只写酚羟基邻位上的缩聚).

① 将醛基与酚羟基邻位上的 H 加成.

② 在另一侧邻位上的 H 与所得的—OH 相应的位置加上 $[\]_n$.

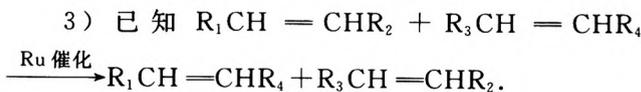
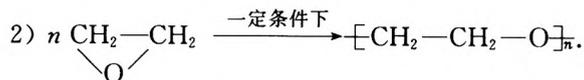
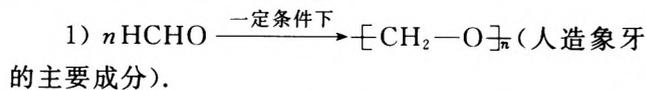


扩展 尿素—NH₂ 上的 H 与苯环上的 H 原子一样可与甲醛发生加成反应得到醛脲树脂, 如:



3 开环型

开环聚合是指环状化合物单体经过开环加成转变为线型聚合物的反应, 如:



总之, 聚合物与单体的判定, 必须要明确断键与成键的位置和方式. 至于信息题目, 实际上是对已有知识的提升和扩展, 对反应机理和应用进行考查. 只需将信息与所学的知识进行对比、分类, 确定是哪种类型的聚合, 就能很迅速地相互确定.

(作者单位: 北京实验学校)