

聚合反應原理

Principles of Polymerization

Geroge Odian 莊和達 李明哲 編譯



復文書局

聚合反應原理

Principles of GEORGE
Polymerization

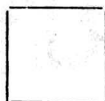
GEORGE ODIAN

蘇工業學院圖書館和達·李明哲 編譯
藏書章

復文書局

聚合反應原理

版權所有



翻印必究

(1982) 民國七十一年四月修訂再版

(1985) 民國七十四年十一月修訂三版

324 復文 平裝 240元 精裝 290元

著者：**GEORGE ODIAN**

編譯者：莊和達 · 李明哲

發行者：吳 主 和

發行所：**復文書局**

地址：臺南市東門路421巷28號

門市：台南市林森路二段63號

電話：(06)2370003·2386937

郵政劃撥帳戶 0032104 - 6 號

No.28, LANE421 DONG-MEN
ROAD TAINAN TAIWAN REPUBLIC
OF CHINA

TEL:(06)2370003·2386937

本書局經行政院新聞局核准登記發給
出版事業登記證局版台業字第0370號

原 序

本書的重點在於討論有關物理化學與有機化學的聚合分子合成反應。首先，我們先介紹給讀者的是關於聚合物與其原來小分子的區別（第一章）；然後，接着以逐步聚合反應，連鎖聚合反應與開環聚合反應的順序，詳細的討論這三種不同型態的聚合反應（第二～五，七章）。這些聚合反應將由下列諸特點來說明—反應的動力與熱力性質；不同聚合結構的可用性及其使用範圍；能夠使反應進行的程序條件（**Process conditions**）。更進一步的說，聚合物化學應是能引導我們做到有如裁縫師一般，能合成出特定結構與分子量的不同聚合物來。在這本書中，將一再地強調，何種反應參數是控制聚合反應速率，聚合物分子量，與聚合物結構—例如分枝或交架進結等的重要因素。此書將給讀者一些關於固有的聚合程序的評價，並且示出聚合物合成化學工程師所能走的途徑。

聚合反應不但包括了各種反應物的各別聚合反應，並且還有多種的共聚合與立體性聚合反應。連鎖共聚合反應是最重要的一種共聚合程序，此部份將在第六章中各別討論。至於其他的共聚合反應，則散佈在本書適合的章節中予以討論。第八章討論的是立體性的聚合反應，其重點在於如何選擇適當的聚合條件，以得到想要的立體規則性聚合物。最後一章將簡略地討論有關聚合物的反應，此種聚合將可修飾或合成新的聚合物結構。本書所引用的參考文獻在 1968 年以前的都收集的非常完備。

儘管聚合物化學在化學中是一領域最廣的科學，但是大學中的學生對於聚合物科學的瞭解一般都不太夠。然而，在美國約有百分之三十的化學家與百分之五十以上的研究生的研究工作與聚合物科學有關。大部分的工作者進入這個領域，大都僅藉著一些支離破碎的聚合物化學為背景；而本書就是希望能夠用來做為這些化學家們自修的指引。此書的前半部可當做聚合物化學一年的課程。本書是脫胎於作者在哥倫比亞大學的教學所得，並經過適當的刪減與補充，其內容將能適合於研究所與大學部的程度。而附在每一章後面的問題，將有助於讀者的學習。

George Odian

Staten Island

New York 10301

譯 序

經過了一段長期的奮鬥，我們終於將這本沈甸甸的聚合物書籍譯成，雀躍之情自不在話下。

但願此書就如原作者的希望，能夠對聚合物科學有興趣的人，提供一條較為完整，較有系統的學習途徑。此書是原作者累積了多年教學的經驗，並經過一番的修改而纂成的巨著，其間深入淺出的說明，確是一本極難得的佳構，譯者也就是因此而引發了譯此書的動機。但願，以譯者拙劣的筆法，尚不致使原味變的太多；不過，以譯者有限知識與能力，其中當不免有所缺失，這還得請讀者們不吝指正。

最後，譯者得感謝諸先生在譯程中不斷地提出寶貴的意見；更感激的是她們在譯程中不斷付出的耐心與關懷，以致此書能夠順利完成。

和達 謹識

明哲 78'11.14.于台南

目 錄

第一章 簡介	1
1-1 聚合物與聚合反應的類型	1
1-1a 聚合物的組成與結構	1
1-1b 聚合物反應的反應機構	7
1-2 聚合物的命名法	10
1-2a 以來源為根據的命名法	10
1-2b 以結構為根據的命名法	12
1-2c 商業名稱與無名稱者	13
1-3 聚合物分子的結構形狀	14
1-4 分子量	16
1-5 物理狀態	20
1-5a 結晶性與無定形性	20
1-5b 聚合物結晶度的測定	22
1-5c 熱轉化	23
1-6 聚合物的應用	27
1-6a 機械性質	27
1-6b 彈性體、纖維、塑膠	28
第二章 逐步聚合反應	33
2-1 官能基團的反應性	34
2-1a 聚合反應的動力學分析之根據	34
2-1b 實驗的證據	36
2-1c 理論上的探討	37
2-1d 雙官能基反應物其反應性的相等性	38
2-2 逐步聚合的動力學	38
2-2a 自身催化聚合	40
2-2a-1 實驗的觀察	41
2-2a-2 三級反應圖中非綫性的原因	43
2-2a-3 聚合物的分子量	46

2-2b 外加催化劑的聚合反應	47
2-2c 聚酯外的逐步聚合反應	49
2-2d 不相等反應性官能基的多官能基物質	49
2-3 環化聚合與直線聚合	51
2-3a 可能的環化聚合反應	51
2-3b 熱力學和動力學所考慮之現象	53
2-3c 其他	55
2-4 線狀聚合的分子量控制	57
2-4a 化學計量控制的需要	57
2-4b 量的觀點	58
2-5 直鏈式聚合反應其分子量的分佈	62
2-5a 大小分佈之演導	62
2-5b 分子量分佈之寬度	64
2-5c 相互作用反應	66
2-5d 實驗的證明	66
2-6 製造過程的各項條件	67
2-6a 各種聚合反應系的物理本性	67
2-6b 不同的反應物系	68
2-6b-1 聚酯類	69
2-6b-2 聚醯胺類	73
2-6b-3 聚脲酯類	74
2-6b-4 聚矽氧烷類	74
2-6c 界面間的聚合反應	75
2-6c-1 製造程序的說明	76
2-6c-2 利用價值	77
2-7 多鏈式聚合反應	78
2-7a 側鏈作用	78
2-7b 分子量分佈	79
2-8 交鏈結合	80
2-8a Carother's公式	82
2-8a-1 等量的反應物	82
2-8a-2 不等量反應混合物的延伸	83
2-8b 膠凝作用之統計近似法	85

2-8c 實驗所求的膠凝點.....	88
2-9 非直鏈聚合反應的分子量分佈.....	89
2-10 交鏈結合的技術.....	92
2-10a 不規則的早期聚合物.....	93
2-10a-1 聚酯類.....	93
2-10a-2 酚—甲醛聚合物.....	94
2-10a-3 尿素—甲醛聚合物.....	98
2-10b 定型構造的早期聚合物.....	99
2-10b-1 二醇的早期聚合物.....	100
2-10b-2 環氧的早期聚合物.....	101
2-10b-3 不飽和的聚酯類.....	102
2-10b-4 酚—甲醛聚合物.....	103
2-11 逐步共聚合反應.....	104
2-11a 共聚物的種類.....	104
2-11b 各種共聚物的合成方法.....	105
2-11c 共聚合反應的利用價值.....	108
2-12 較新穎類型的逐步聚合反應.....	109
2-12a 目前可利用的聚合物.....	110
2-12a-1 聚碳酸酯.....	110
2-12a-2 聚醯胺.....	111
2-12a-3 芳香族的聚醚類.....	112
2-12a-4 聚對—二亞甲基苯.....	114
2-12a-5 芳香族的聚醯亞胺.....	116
2-12a-6 聚苯異二氮二烯伍圈.....	117
2-12b 研究中的各種聚合物.....	119
2-12b-1 聚異二氮二烯伍圈吡咯酮.....	120
2-12b-2 聚苯噁唑與聚苯噻唑.....	121
2-12b-3 聚苯駢呋喃.....	121
2-12b-4 聚氧吡唑與聚三氮二烯伍圈.....	122
2-12b-5 藉Diels-Alder反應之聚合反應.....	123
2-12b-6 藉1,3-雙極化加成反應之聚合反應.....	123
2-12b-7 螺旋狀構造.....	125
2-12b-8 共聚物.....	126

2-12b-9 無機及半無機聚合物	126
-------------------	-----

第三章 游離基連鎖聚合反應135

3-1 游離基連鎖聚合反應的本性 135

3-1a 連鎖聚合反應與逐步聚合反應的比較	136
-----------------------	-----

3-1b 游離基對離子連鎖聚合反應	136
-------------------	-----

3-1b-1 聚合性的討論	136
---------------	-----

3-1b-2 取代物的影響	137
---------------	-----

3-2 聚合單體單位的結構安排 141

3-2a 成長反應的可能模式	142
----------------	-----

3-2b 實驗的證明	142
------------	-----

3-3 連鎖聚合反應的總動力學 144

3-3a 反應發生的順序	144
--------------	-----

3-3b 聚合反應速率的表示法	147
-----------------	-----

3-4 起始反應 149

3-4a 熱分解性的起始劑	149
---------------	-----

3-4a-1 起始劑的類型	149
---------------	-----

3-4a-2 起始反應與聚合反應的動力學	152
----------------------	-----

3-4a-3 起始劑對於聚合反應速率的影響	152
-----------------------	-----

3-4a-4 聚合單體對於聚合反應速率的影響	154
------------------------	-----

3-4b 光化學起始反應	155
--------------	-----

3-4b-1 純聚合單體	155
--------------	-----

3-4b-2 光解性的起始劑	158
----------------	-----

3-4b-3 光敏感劑	159
-------------	-----

3-4b-4 一般性的觀察	160
---------------	-----

3-4c 由電離輻射的起始反應	160
-----------------	-----

3-4d 純熱性的起始反應	161
---------------	-----

3-4e 氧化還原起始反應	163
---------------	-----

3-4f 起始劑效率	166
------------	-----

3-4f-1 f 的定義	167
--------------	-----

3-4f-2 $f < 1$ 的反應機構	169
----------------------	-----

3-4f-3 f 值的實驗測定	171
-----------------	-----

3-5 分子量 175

3-5 a	動力鏈長	175
3-5 b	終止反應的型態	176
3-6	鏈轉移反應	177
3-6 a	鏈轉移反應的影響	177
3-6 b	對聚合單體與起始劑的鏈轉移反應	179
3-6 b-1	C_M 與 C_I 的測定	179
3-6 b-2	聚合單體鏈轉移常數	181
3-6 b-3	起始劑鏈轉移常數	183
3-6 c	對鏈轉移劑的鏈轉移反應	184
3-6 c-1	C_s 值的測定	185
3-6 c-2	結構與反應性	187
3-6 c-3	鏈轉移劑的應用	189
3-6 d	對聚合物的鏈轉移反應	191
3-7	抑制反應與阻滯反應	193
3-7 a	抑制劑與阻滯劑的類型	193
3-7 b	抑制反應成阻滯反應的動力學	198
3-7 c	丙烯酸聚合單體的自發抑制反應	202
3-8	絕對速率常數的測定	204
3-8 a	非一穩定狀態的動力學	204
3-8 b	旋轉光閘法	207
3-8 c	反應參數的典型值	210
3-9	能量特性	211
3-9 a	活化能與頻率因數	211
3-9 a-1	聚合反應速率	212
3-9 a-2	聚合反應度	214
3-9 b	聚合反應的熱力學	216
3-9 b-1	ΔG , ΔH , 與 ΔS 的定義	216
3-9 b-2	聚合單體結構的影響	218
3-9 b-3	1, 2-二取代物乙烯類的聚合反應	220
3-9 c	聚合反應—分解聚合反應的平衡; 界限溫度	221
3-10	自發加速反應	224
3-10 a	聚合反應的途徑	224
3-10 b	擴散控制的終止反應	226

3-10c	反應條件的影響	228
3-10d	起始劑與聚合反應速率的關係	228
3-11	分子量的分佈	229
3-11a	低轉化率的聚合反應	229
3-11b	高轉化率的聚合反應	232
3-12	壓力的影響	232
3-12a	活化作用的體積	233
3-12b	聚合反應速率	234
3-12c	聚合反應度	235
3-13	程序的狀況	236
3-13a	塊狀聚合反應	236
3-13b	溶液聚合反應	237
3-13c	懸浮聚合反應	238
3-13d	固體狀態的聚合反應	238
3-14	二烯類的聚合反應	238
第四章	乳化聚合反應	246
4-1	程序的描述	246
4-1a	應用性	246
4-1b	定性的描述	247
4-1b-1	成分與其處境	247
4-1b-2	聚合反應的場所與進行的概況	248
4-2	動力學	250
4-2a	聚合反應速率	250
4-2b	聚合反應度	252
4-3	聚合物顆粒的個數	253
4-4	乳化聚合反應的其他特性	254
4-4a	起始反應	254
4-4b	乳化劑	255
4-4c	成長反應與終止反應	256
4-4d	熱力學	256
4-4c	反乳化聚合反應系統	257
4-5	Smith.Ewart理論的偏差	257

4-5 a	n 值	258
4-5 b	Medvedev-Sheinker 理論	258
4-5 c	水溶解度的影响	259
4-5 d	乳化劑的抑制作用	260
4-5 e	分子量的分佈	260
第五章 離子連鎖聚合反應		263
5-1	游離基聚合反應與離子聚合反應的比較	263
5-2	烯類的陽離子聚合反應	264
5-2 a	起始反應	264
5-2 a-1	質子酸	265
5-2 a-2	Lewis 酸	266
5-2 a-3	其他的觸媒	267
5-2 b	成長反應	268
5-2 c	終止反應	270
5-2 c-1	非終止反應性的動力鏈	270
5-2 c-2	終止反應性的動力鏈	271
5-2 d	動力學	274
5-2 d-1	不同的動力情況	274
5-2 d-2	穩定狀態假設的適用性	276
5-2 e	絕對速率常數	277
5-2 e-1	實驗的方法	277
5-2 e-2	陽離子與游離基聚合反應速率的比較	278
5-2 e-3	C_x 與 C_s 值	278
5-2 f	反應介質的影响	281
5-2 f-1	溶劑的影响	282
5-2 f-2	逆離子的影响	283
5-2 f-3	偽陽離子聚合反應	284
5-2 g	熱力學	285
5-3	烯類的陰離子聚合反應	287
5-3 a	金屬鹽胺類所誘發的起始反應	288
5-3 b	無終止反應的聚合反應	291
5-3 b-1	電子轉移所誘發的起始反應	291

5-3b-2	金屬烷類所誘發的起始反應	294
5-3b-3	聚合反應速率	295
5-3b-4	反應介質的影響	296
5-3b-5	聚合反應度	299
5-3b-6	縮合現象	301
5-3b-7	熱力學	303
5-4	游離基、陽離子，與陰離子聚合反應間的分辨	304
5-5	羰基聚合反應	305
5-5a	陰離子聚合反應	306
5-5a-1	甲醛	306
5-5a-2	其他的羰基聚合單體	308
5-5b	陽離子聚合反應	309
5-5c	游離基聚合反應	311
5-5d	逐步聚合反應	312
5-5e	末端一封蓋	313
5-6	雜類的聚合單體	313
5-6a	具有兩個不同可聚合族基的聚合單體	313
5-6a-1	二甲基乙烯酮	314
5-6a-2	丙烯醛	315
5-6b	丙烯醯胺	316
5-6c	異氰酸酯	318
5-6d	重氮烷類	319
5-6e	具有三鍵的聚合單體	319
第六章	連鎖共聚合反應	325
6-1	一般考慮	325
6-1a	連鎖共聚合反應的重要性	325
6-1b	共聚物的類型	326
6-2	共聚物之組成	327
6-2a	共聚合反應方程式；單體反應性比	327
6-2b	共聚合反應方程式的適用範圍	331
6-2c	共聚合反應活動狀態的類型	332
6-2c-1	理想共聚合反應： $r_1 r_2 = 1$	332

6-2c-2	交迭連接的共聚合反應： $r_1=r_2=0$	334
6-2c-3	塊狀共聚合反應： $r_1>1, r_2>1$	336
6-2d	共聚合物組成隨轉化率之變異	336
6-2e	用實驗方法來計算單體反應性比	340
6-2f	共聚合物的細微構造	341
6-2g	多成分的共聚合反應	343
6-3	自由基(游離基)共聚合反應	347
6-3a	反應條件的效應	347
6-3b	反應性	348
6-3b-1	共振效應	351
6-3b-2	位置的效應(立體障礙)	355
6-3b-3	交迭作用：極化效應	356
6-3b-4	Q-e 假設	359
6-3b-5	反應性概率乘積近似值	361
6-3c	共聚合反應速率	363
6-3c-1	化學控制的終結反應	364
6-3c-2	擴散作用控制的終結反應	367
6-4	離子共聚合反應	369
6-4a	陽離子共聚合反應	369
6-4a-1	單體反應性	369
6-4a-2	溶劑與逆離子的效應	371
6-4a-3	溫度的效應	372
6-4b	陰離子共聚合反應	373
6-4b-1	反應性	373
6-4b-2	溶劑與逆離子的效應	373
6-5	共聚合物組成方程式的誤差	375
6-5a	鏈上倒數第二的動力效應	375
6-5b	共聚合反應中的去成長反應	378
6-6	二烯物之共聚合反應	381
6-6a	交鏈結合	381
6-6b	交迭連接的分子內-分子間聚合反應	384
6-7	其他的共聚合反應	388
6-7a	烯烴類的各種共聚合反應	388

6-7 b 羰基單體的共聚合反應	389
------------------	-----

第七章 開環聚合反應 396

7-1 一般的特性 397

7-1 a 範圍	397
----------	-----

7-1 b 聚合反應的反應機構與動力學	397
---------------------	-----

7-2 環醚類 398

7-2 a 環氧類的陰離子聚合反應	399
-------------------	-----

7-2 a-1 反應特性	399
--------------	-----

7-2 a-2 交換反應	401
--------------	-----

7-2 a-3 對聚合單體的鏈轉移反應	402
---------------------	-----

7-2 b 陽離子聚合反應	403
---------------	-----

7-2 b-1 起始反應	404
--------------	-----

7-2 b-2 終止反應	409
--------------	-----

7-2 b-3 動力學	411
-------------	-----

7-2 b-4 環縮醛類	414
--------------	-----

7-2 b-5 能量的特性	418
---------------	-----

7-3 環酰胺類 421

7-3 a 陰離子聚合反應	422
---------------	-----

7-3 a-1 僅用強鹼	422
--------------	-----

7-3 a-2 醯化劑的應用	424
----------------	-----

7-3 b 陽離子聚合反應	429
---------------	-----

7-3 b-1 質子酸所引發的聚合反應	429
---------------------	-----

7-3 b-2 胺類所引發的聚合反應	431
--------------------	-----

7-3 c 水的催化作用	432
--------------	-----

7-3 c-1 反應機構	432
--------------	-----

7-3 c-2 聚合反應度	433
---------------	-----

7-3 d 反應性	435
-----------	-----

7-4 環矽氧烷類 437

7-4 a 陰離子聚合反應	438
---------------	-----

7-4 b 陽離子聚合反應	439
---------------	-----

7-5 其他的環狀聚合單體 440

7-5 a 環酯類	440
-----------	-----

7-5b	環胺類	442
7-5c	環狀硫化物	444
7-5d	N-羧基- α -氨基酸酐	445
7-5e	雜類的聚合反應	446
7-6	無機或半無機聚合單體的聚合反應	447
7-6a	聚磷烯類	447
7-6b	其他的聚合反應	450
7-7	共聚合反應	451
7-7a	含有相同官能基的聚合單體	452
7-7b	含有不同官能基的聚合單體	454

第八章 聚合反應之立體化學461

8-1 聚合物中立體同分異構現象之類別 ...462

8-1a	單取代的乙烯物	463
8-1a-1	位置上同分異構現象的場所	464
8-1a-2	立體異構性	464
8-1b	雙取代的乙烯物	465
8-1b-1	1, 1-雙取代的乙烯	465
8-1b-2	1, 2-雙取代的乙烯	466
8-1c	碳基及開環式聚合反應	467
8-1d	1, 3-丁二烯及 2-取代的 1, 3-丁二烯	469
8-1d-1	1, 2-及 3, 4-聚合反應	469
8-1d-2	1, 4-聚合反應	470
8-1e	1-取代的及 1, 4-雙取代的 1, 3-丁二烯	471
8-1e-1	1, 2-及 3, 4-聚合反應	471
8-1e-2	1, 4-聚合反應	472
8-1f	環狀聚合物	474

8-2 立體規則性的聚合物之性質475

8-2a	立體規則性在聚合物中之重要性	475
8-2a-1	同位的, 異位的與錯位的聚合物	476
8-2a-2	順向一與反向一 1, 4-聚 1, 3-二烯物	476
8-2a-3	纖維素及澱粉素	477

8-2 b	立體規則性之分析	478
8-2 b-1	實驗上方法	478
8-2 b-2	立體異構性之定義	479
8-3	烴烯聚合反應中立體規則作用之諸力	481
8-3 a	自由基聚合反應	481
8-3 a-1	異位的與同位的配置之能量上特性	482
8-3 a-2	各種立體規則的序列長度之分佈	484
8-3 b	離子及配位聚合反應	486
8-3 b-1	配位之效應	486
8-3 b-2	立體特定的配置之作用原理	488
8-4	非極化烴烯之Ziegler-Natta 聚合反應	489
8-4 a	Ziegler-Natta 聚合反應之作用原理	491
8-4 a-1	成長中物種之化學本性	491
8-4 a-2	在碳-過渡金屬鍵上成長作用	493
8-4 a-3	雙金屬對單金屬的作用原理	494
8-4 a-4	催化劑之物理本性	497
8-4 a-5	雙鍵打開之方向	502
8-4 b	Ziegler-Natta 催化劑之各成份物的效應	503
8-4 b-1	過渡金屬成份物	504
8-4 b-2	第 I-III 族金屬成份物	505
8-4 b-3	第三成份物	506
8-4 c	動力學	507
8-4 c-1	反應綱要圖	508
8-4 c-2	速率方程式	509
8-4 c-3	觀察的動力學上活動狀態	510
8-4 c-4	動力學上諸參數的數值	511
8-4 d	Ziegler-Natta 催化劑的範圍	512
8-4 d-1	環狀烴烯物	513
8-4 d-2	共聚反應	514
8-4 e	有載體的金屬氧化物催化劑	516
8-5	極化的烴烯物之立體特定的聚合反應	517
8-5 a	甲基丙烯酸甲酯	517
8-5 b	乙烯基醚類	519