

高分子合成反應

鶴田禎二 著

薛敬和 譯



高立圖書有限公司

高分子合成反應

鶴田禎二著

薛敬和 譯

高立圖書有限公司

鶴田禎二 (Teiji Tsuruta)

學 歷	1941 年 12 月	日本京都大學工業化學系畢業
	1953 年 6 月	日本京都大學工學博士
職 歷	1951 年 3 月	京都大學化學研究所 副教授
	1956 年 4 月	京都大學工學部研究所 副教授
	1962 年 4 月	京都大學工學部研究所 教授
	1964 年 10 月	東京大學工學部 教授
	1980 年 4 月	自東大退休，且廣聘為東大名譽教授
學界活動	1975 ~ 77 年	日本化學會 副會長
	1976 ~ 80 年	日本高分子學會 副會長
	1980 年起	日本高分子學會 會長
	1967 ~ 70 年	高分子學會機關誌“高分子”編輯委員會長
	1973 ~ 75 年	日本化學會誌 編輯委員會長
	1974 ~ 76 年	高分子論文集 編輯委員會長
	1976 ~ 78 年	Polymer Journal 編輯委員會長
	1966 年起	Journal Macromolecular Science-Chemistry 編輯委員
	1974 ~ 78 年	Die Makromole Chemie 編輯委員
	1979 年起	同誌 東亞地區 編輯長
	1968 ~ 79 年	IUPAC 高分子命名法委員會 委員
	1977 年	榮獲日本化學會獎
		聚合反應中單體與觸媒之反應性及立體 特異性

版權所有・翻印必就
中華民國七十一年元月壹日初版

高分子合成反應

精裝定價：壹佰捌拾元正

原著者：鶴田禎二

譯 者：薛敬和

發行者：高立圖書有限公司

版權人：高阿輝

住 址：台北市襄陽路 13-2 號

電 話：三六一五三三〇

郵 撥：一〇五六一四

內政部內版台業字第 1423 號

原著序

本書自初版發刊以來，多次加以修訂增幅，至今已發行至第十七版。在進步神速的高分子合成領域裏，此書歷經曲折而尚能續持，此全拜讀者諸君溫暖之賜也。

正如初版中序文所言，本書企盼能成為引介初學者入高分子合成世界的簡要“引介書”。從這層意義來看，因其基礎理論架構十餘年來並無太大改變，故除了第九版時將 Ziegler-Natta 型觸媒聚合章節全面改寫外，關於舊版之游離基共聚合部份的終止反應機構，不妥之處亦已修訂。自十一版（改訂版）後，則將陰離子聚合與離子共聚合全部改寫，並增加熱聚合起始機構之篇幅，補充說明共振安定化能及游離基聚合速率式中擴散過程之重要性。

至十四版出書時，則將舊有篇章大幅刪去而增加較新的內容，除第四、五、六、九等章均全面改寫外，同時增補第十二章聚合反應的立體化學部份。此外，像新近的第十五版，又新添加聚合物的分子量分佈及高活性 Ziegler 觸媒兩項，其他也有參考幾位先生來函意見加以修正者。本書自出版以來，一直力求精進，以後有機會亦當儘量維持這種汰舊換新的方式，並請讀者諸君不吝指教。

1981年9月

著者識

“原著からの言葉”

薛敬和教授がはじめて私の前に現われたのは1965年春のことである。そのとき、私は京都大学から東京大学に転任し、新しい研究室を開設したばかりであつた。薛教授は間もなく、東京大学大学院工学研究科修士課程に入学し、私の研究室で高分子合成における有機金属觸媒の構造と反応性の研究に熱心に従事された。薛教授の研究振りは實に忍耐づよく、實驗には細心の注意が行きわたっていた。しかも、いつでも悠悠としたスケールの大きさを見せ、仲間の学生諸君からの敬愛を一身に集めていた。私は當時の指導教授として薛教授には人間的な親しみをつねづね感じていた。立派な研究實績を残して修士課程を修了した薛教授は東北大學の村上謙吉教授の研究室に移り、1971年には高分子物理の研究で見事に博士号を取得した。

薛教授は、大學院学生として私の研究室で勉強していた頃から、私の著書「高分子合成反応」を中国語へ全訳する意志のあることを私に語っておられた。そうして、最近、薛教授から頂いた手紙によると、彼は「高分子合成反應」の全訳をこのほど完成したというのでの原稿を見せていただきました。

薛教授が、最新版の原著に基づき、細心の注意を払つて全訳された中国語版だから。原著者の意図は完全に再現されていることであろう。薛教授がこのために費やされた時間と、作業量とは莫大なものであったにちがいない。薛教授の長年月にわたる辛抱づよい努力には、ただただ頭の下がる思いである。「高分子合成反応」の原著者としての私は、この本が国境を越え、高分子化学への道案内として、少しでも、より多くの人人の役に立つことを心から願っている。

1981年9月

鶴田 禎二

東京大学名誉教授
東京理科大学教授

譯 序

將鶴田大師所著「高分子合成反應」一書譯成中文，乃筆者多年未了心願，今日宿願得償，如釋重負。筆者於民國五十四年負笈日本東京大學研究所，有幸受業於鶴田門下，從事「有機金屬觸媒聚合反應」之研究，當時本書原著已頗為日本高分子界所矚目，幾乎人手一冊。嗣經多次修訂補充，短短二十年，發行已至第十七版，其受日本學術界普遍重視與歡迎，不難想像。

鶴田先生致力於高分子合成之研究已逾四十年，其治學態度之嚴謹，學術成就之卓越，以及獎勵後進之不遺餘力，素為日本學界所稱道。在國際間，亦實至名歸，聲譽日隆，除曾任日本化學學會副會長，並先後擔任多種日本及國際性高分子期刊之編輯或編輯委員長。已發表之原著論文多達兩百餘篇，英日文著書五冊。目前榮膺日本高分子學會會長，對於日本高分子學術活動之推進，厥功至偉。

本書雖屬簡介性質之入門書，但由大師執筆，能道人所未道，並有其獨到見解，將高分子合成反應之理論以深入淺出筆法，詳加闡釋；且剖析清楚，鉅細靡遺。讀者如能仔細咀嚼，必可一窺高分子合成世界之奧秘，而登堂入室矣。是以譯者多年來在清華大學任教期間，均以此書列為重要參考書。此次得鶴田恩師慨允中譯，深感無上光榮，倘此譯書能對讀者有所裨益，則皆鶴田先生之賜；如因筆意未達或有疏漏之處，則由本人負其全責。尚望讀者諸君不吝賜教為禱。

1981年11月

薛敬和 謹識

於清華大學高分子研究所

目 錄

第一章 緒 論

第二章 游離基加成聚合

2.1	游離基 (free radical)	5
2.2	聚合反應的諸方法	8
2.3	動力論 (kinetic)	10
2.3.1	聚合之速率方程式	10
2.3.2	起始反應	14
2.3.3	終止反應	18
2.3.4	自動催化效果 (autocatalytic effect ; gel effect)	19
2.3.5	光聚合	20
2.3.6	熱聚合	22
2.4	聚合度及動力鏈長 (kinetic chain length)	23
2.5	鏈鎖轉移 (chain transfer)	25
2.5.1	對起始劑及單體的鏈鎖轉移	27
2.5.2	對溶劑的鏈鎖轉移	28
2.5.3	對丙烯類化合物的鏈鎖轉移	32
2.6	禁止劑 (inhibitor) 及緩延劑 (retarder)	32
2.7	聚合反應速率常數	35
2.7.1	測定游離基平均壽命的各種方法	37
2.7.2	迴轉扇盤法 (斷續照射法)	39
2.7.3	流下法	43
2.7.4	游離基平均壽命及聚合單元反應速率常數	43

2.8 乳化聚合	45
2.8.1 乳化聚合之機構	46
2.8.2 氧化還原聚合觸媒	49
2.9 高分子之鏈鎖解聚合	50

第三章 游離基共聚合

3.1 共聚合時之反應性比	55
3.1.1 反應性比的導衍	55
3.1.2 反應性比的求法	58
3.2 反應性比之實例	60
3.3 游離基共聚合的反應速率	60

第四章 單體之構造及反應性

4.1 立體因素(steric factor)	65
4.2 共振因素(resonance)及極性因素(polar factor)	67
4.2.1 Q, e 法	68
4.2.2 Hammett 的置換基常數 σ 及極性項 e 之關係	74
4.2.3 單獨聚合性	75
4.3 由分子軌道法觀察	76
4.3.1 Evans 之處理法	76
4.3.2 Hückel 分子軌道法	80
4.3.3 定域化法	80
4.3.4 Frontier 電子密度	81
4.3.5 共軛安定化能	85

第五章 接枝共聚合及團聯共聚合

5.1 接枝共聚合體之製法	93
5.1.1 鏈鎖轉移法	93

5.1.2	聚游離基法	94
5.1.3	光分解法	95
5.1.4	活性聚合體游離基 (living polymer radical) 法	96
5.1.5	離子聚合接枝法	96
5.2	團聯共聚合體的製法	97
5.2.1	苯二甲酸過氧化物 (phthalyl peroxide) 法	97
5.2.2	二異丙基苯 (diisopropyl benzene) 之過氧化合物	97
5.2.3	光分解	98
5.2.4	聚合體之機械分裂法	98
5.2.5	離子聚合團聯法	99

第六章 放射線聚合

6.1	動力學	102
6.2	固相聚合	104
6.3	接枝 (或團聯) 共聚合	105
6.3.1	共存接枝法	106
6.3.2	前照射法	107
6.3.3	實 例	107

第七章 離子加成聚合

7.1	陽離子聚合	113
7.1.1	起始及成長反應	113
7.1.2	鏈鎖轉移	115
7.1.3	終止反應	116
7.1.4	動力學	116
7.1.5	溶劑效果	117
7.2	陰離子聚合	117
7.3	共聚合	121

第八章 金屬化合物觸媒之加成聚合

8.1 有機金屬化合物的觸媒活性	125
8.2 以 Ziegler-Natta 觸媒之聚合	131
8.2.1 單烯類之聚合	133
8.2.2 二烯類之聚合	133
8.3 結論	142

第九章 縮合聚合

9.1 縮合聚合之形成	147
9.2 新發展之聚縮合法	151
9.2.1 界面聚縮合及低溫溶液縮合	151
9.2.2 閉環聚縮合反應	152
9.3 縮合聚合的動力論	153
9.4 縮合聚合之統計論	156
9.5 分子量之調節	158
9.6 交換反應	159
9.7 高分子之分解反應	159

第十章 三次元聚合

10.1 反應度和凝膠點之關係	161
10.2 三次元聚縮合物中的分子量分佈	165

第十一章 開環聚合

11.1 環氧烷類的聚合	170
11.2 ϵ -己內醯胺及 Leuchs 酸酐的聚合	174
11.2.1 ϵ -己內醯胺的聚合	174
11.2.2 酸酐的聚合	179

第十二章 聚合反應的立體化學

中文索引.....	187
英文索引.....	193

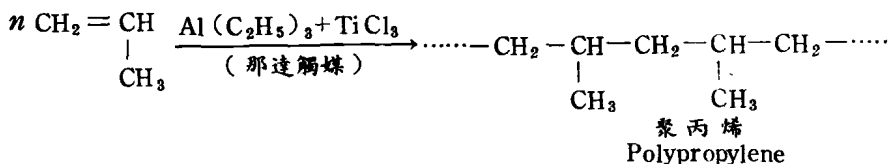
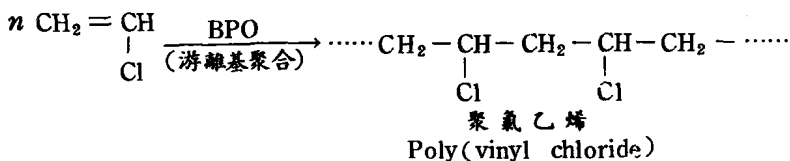
第一章 緒 論

高分子化合物^{*1}的合成法依反應形式可分類如下：

加成聚合；縮合聚合（或稱聚縮合）；加成縮合；開環聚合；聚加成。

其中，通常將加成聚合稱為聚合，縮合聚合和加成縮合等多稱為縮合^{*2}。以下以實例說明之：

a. 加成聚合 (addition polymerization) 單體 (monomer) 的雙鍵受到光、熱或觸媒作用而解開，然後與其他的單體分子進行連鎖反應而生成高分子。在這情況下，游離基 (free radical) 或離子 (ion) 對 C=C 雙鍵的加成反應是在瞬間迅速地反覆數百次至數千次。烯烴類 (olefin) 或乙烯化合物 (vinyl compound) 之聚合是典型的加成聚合。例如：

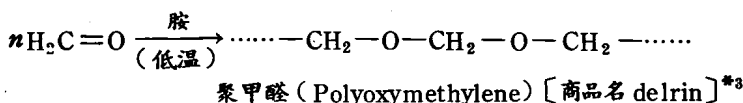


C≡C，C=O等也會進行這一類型的加成反應。如：

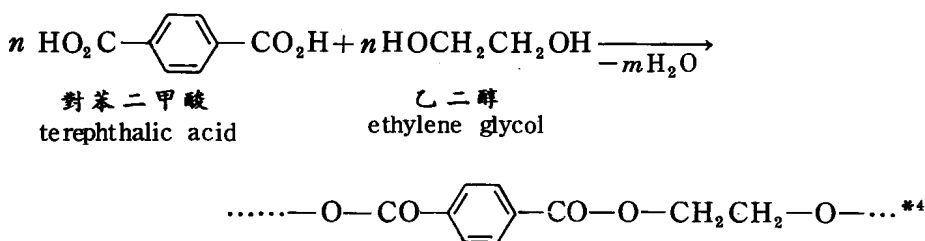
^{*1} 本書只討論有機化合物。

^{*2} 聚合本來是不論低分子或高分子，由加成反應使用一單位分子間結合的意思，但近年來大多將“生成高分子反應”稱為聚合反應。因此“縮合聚合”容易讓人感到矛盾，但只要把它解釋成由於縮合而產生高分子之反應即可。

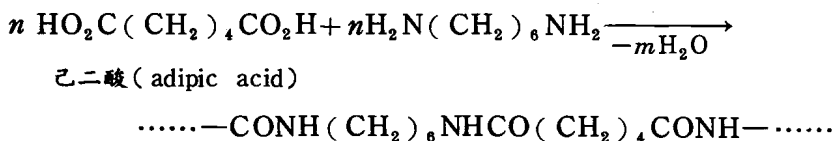
2 高分子合成反應



b. 縮合聚合 (condensation polymerization) 或聚縮合 (polycondensation) 聚酯 (polyester) 和聚醯胺 (polyamide) 的生成反應是縮合聚合的最好例子。在這情況下，一邊放出水，一邊縮合而生成高分子。



聚對苯二甲酸乙酯 [達克隆、特多隆]
poly(ethylene terephthalate) (Terylene, Dacron, Tetoron)



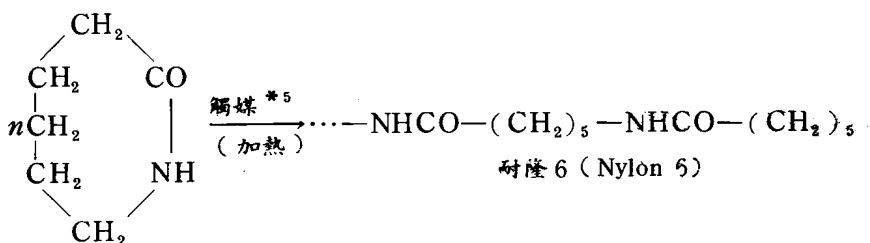
聚六亞甲基己二醯胺 (耐隆 66)
poly(hexamethylene adipamide) (Nylon 66)

這些反應是由縮合的反覆進行而使高分子逐步成長，所以這種形式被稱為聚縮合。

c. 開環聚合 (ring opening polymerization) 某些環狀化合物在適當條件下會開環聚合。

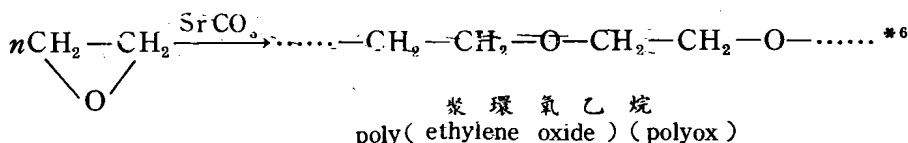
^{*3} 有關甲醛之聚合文獻：福田和吉，ホルムアルデヒドその化學と應用，井本稔，垣内弘，黃慶雲編，p. 47(1965) 朝倉書局；岡村誠三，高分子，9，(1960) 354；三枝武夫，“高分子の合成”，p. 139(1961) 化學同人。

^{*4} 此式與聚對苯二甲酸乙酯之實際製造工程有些差異。



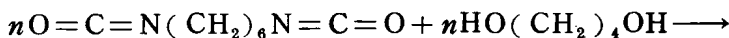
耐隆 6 (Nylon 6)

ε-己內醯胺
(ε-caprolactam)



反應是逐步進行的，觸媒有 SrCO_3 及其他種類，反應機構也因觸媒而異。

d. 聚加成 (polyaddition) 由加成反應的反覆進行可逐步的生成高分子。



六亞甲基二異氰酸酯 四亞甲基乙二醇
 hexamethylene diisocyanate tetramethylene glycol
 $\cdots -\text{OCONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOO}(\text{CH}_2)_4\text{OCONH}-\cdots$
 聚胺基甲酸酯
 polyurethane

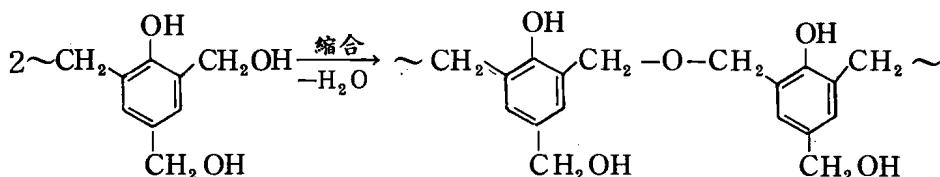
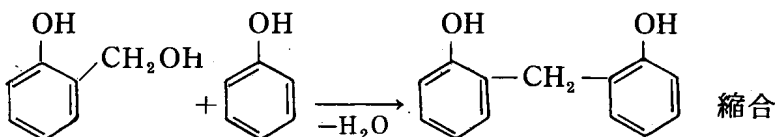
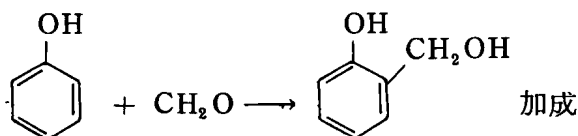
基本反應是對不飽和鍵結（上例是 $\text{N}=\text{C}$ ）的加成反應，但反應之本性與 a. 所述及的加成聚合完全不同。由聚加成反應進行方式或生成高分子的化學構造來看，這種反應不妨看成類似 b. 的縮合聚合。

e. 加成縮合 (addition condensation): 生成高分子的基本反應是以加成與縮合兩反應進行，酚甲醛樹脂、尿素甲醛樹脂等熱固性樹脂的生成反應屬於這種加成縮合型。如：

*5 參閱 p.170

*6 此外主鏈非共價鍵結，也有生成配位鍵結聚合體形態。

4 高分子合成反應



反應也是逐步進行的。

以上是高分子合成法的大概分類。現已被人所知的重要高分子合成法大部份是屬於這分類法中的某一種^{*6}。但由於新合成法的出現，所以將來這種分類法不得不改寫。

上述高分子合成反應中，在理論和應用兩方面而言，加成聚合反應已被詳細地研究，其次是縮合聚合及加成縮合，至於開環聚合及聚加成反應則從 1950 年代以後才急速地增加。

本書以加成聚合，縮合聚合及開環聚合三種為主，其中將對加成聚合做最詳細地解說。

第二章 游離基加成聚合

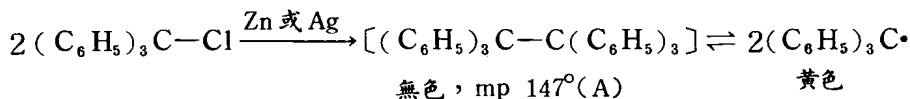
最先指出烯烴類 (olefins) 加成聚合為連鎖反應的是 Staudinger¹⁾，他的推論是基於苯乙烯 (styrene) 的聚合實驗。人們很早就知道二苯乙烯和三苯乙烯各是苯乙烯的二聚分子 (dimer) 和三聚分子 (trimer)，但這些物質完全不具有再聚合為高分子的性質，經過 Staudinger 的證明，上述的二聚分子或三聚分子不是苯乙烯聚合反應中的中間體 (intermediate)²⁾。所謂中間體是指在聚合反應初期，中斷它而能“安定的”取出其生成物。Staudinger 更進一步證明苯乙烯的聚合，其生成高分子的聚合度原則上與反應時間無關；從反應系統中可安定地取出高聚合體 (以下簡稱 polymer) 外，只有未變化的單體 (monomer) 而已，帶有中間程度分子量的低聚合體是不存在的³⁾，這種特徵與縮合聚合呈顯著的對照。Staudinger 假設從單體變成聚合體過程中有急速成長之游離基存在，而成長中的游離基，是壽命很短的不安定中間體，因此不可能將這些中間體安定地取出，這類型的聚合反應稱為游離基加成聚合 (radical polymerization)。自 1930 年末期到 1940 年之間，先後由 G.V. Schulz, H. Mark 或 P.J. Flory 等人由動力學的觀點，對游離基加成反應的反應機構加以觀察，才大略形成今日的體系。

2.1 游離基 (free radical)

在進入游離基聚合的本論之前，先對游離基的各性質做概略說明。1900 年 M. Gomberg 發現以下列方法製造六苯基乙烷 (hexaphenyl

6 高分子合成反應

ethane) 的苯溶液呈黃色，並具有很大的反應性^{4), *1}。

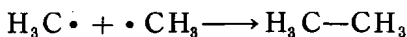


此時由(A)解離生成三苯基甲基游離基(triphenylmethyl radical)，而使上面的平衡關係成立。(A)之C—C共價鍵結解離(dissociate)生成帶有一個不成對電子(unpaired electron)的三苯基甲基(triphenylmethyl)，所以三苯基甲基為順磁性(paramagnetic)，像這種帶有成對電子者稱為游離基(free radical)。相反地，一般的分子或離子在任何情況所含電子數是偶數，為反磁性(diamagnetic)。但也有例外，如氧分子呈順磁性，這可認為因氧分子能形成雙游離基(biradical)電子構造的關係。上述反應在空氣中進行時，三苯基甲基游離基與氧反應而生成過氧化物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 。

然而像三苯基甲基游離基那樣長壽的游離基是屬於特殊情況。一般化學反應中常常產生壽命短的游離基，以下所述的聚合反應是以這種短壽命的游離基為主而加以利用。

切斷“六苯基乙烷”(A)之C—C鍵結所需能量為9.9 kcal/mol⁵⁾，與乙烷之C—C鍵結的解離能(dissociation energy)83 kcal/mol⁶⁾比起來是非常小。從生成游離基來看， $\cdot\text{CH}_3$ 游離基的能量遠高於三苯基甲基游離基，反應性又大。因此無法長時間以這種游離基的形態存在，經以下過程而趨向安定化：

(a) 再結合(recombination)



(b) 不均齊化(disproportionation)

