

科學圖書大庫

高分子化學概論

譯者 江家臨

徐氏基金會出版

063
2

科學圖書大庫

高分子化學概論

譯者 江家臨

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會

監修人 徐銘信 發行人 王洪鎧

科學圖書大庫

中華民國六十七年十一月二十八日三版

高分子化學概論

基本定價 2.40

譯者 江家臨 逢甲工商學院教授

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。謝謝惠顧。

(67)局版臺業字第1810號

出版者 編譯人 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱53-2號 電話 7813686 號
發行者 編譯人 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥賬戶第 1 5 7 9 5 號
承印者 大興圖書印製有限公司 三重市三和路四段一五一號 電話 9719739

我們的工作目標

文明的進步，因素很多，而科學居其首。科學知識與技術的傳播，是提高工業生產、改善生活環境的主動力。在整個社會長期發展上，乃對人類未來世代的投資。從事科學研究與科學教育者，自應各就專長，竭智盡力，發揮偉大功能，共使科學飛躍進展，同將人類的生活，帶進更幸福、更完善之境界。

近三十年來，科學急遽發展之收穫，已超越以往多年累積之成果。昔之認為若幻想者，今多已成為事實。人類一再親履月球，是各種科學綜合建樹與科學家精誠合作的貢獻，誠令人無限興奮！時代日新又新，如何推動科學教育，有效造就科學人才，促進科學研究與發展，尤為社會、國家的基本使命。培養人才，起自中學階段，此時學生對基礎科學，如物理、數學、生物、化學，已有接觸。及至大專院校專科教育開始後，則有賴於師資與圖書的指導啟發，始能為蔚為大器。而從事科學研究與科學教育的學者，志在貢獻研究成果與啟導後學，旨趣崇高，彌足欽佩！

本基金會係由徐銘信氏捐資創辦；旨在協助國家發展科學知識與技術，促進民生樂利，民國四十五年四月成立於美國紐約。初由旅美學人胡適博士、程其保博士等，甄選國內大學理工科優秀畢業生出國深造，前後達四十人，惜學成返國服務者十不得一。另曾贈送國內數所大學儀器設備，輔助教學，尚有微效；然審情度理，仍嫌未能普及，遂再邀請國內外權威學者，設置科學圖書編譯委員會，主持「科學圖書大庫」編譯事宜。以主任委員徐銘信氏為監修人，編譯委員王洪鎧氏為編輯人，各編譯委員擔任分組審查及校閱工作。「科學圖書大庫」首期擬定二千種，凡四億言。門分類別，細大不捐；分為叢書，合則大庫。為欲達成此一目標，除編譯委員外，本會另聘從事

翻譯之學者五百餘位，於英、德、法、日文出版物中精選最近出版之基本或實用科技名著，譯成中文，供給各級學校在校學生及社會大眾閱讀，內容嚴求深入淺出，圖文並茂。幸賴各學科之專家學者，於公私兩忙中，慨然撥冗贊助，譯著圖書，感人至深。其旅居國外者，亦有感於爲國人譯著，助益青年求知，遠勝於短期返國講學，遂不計稿酬多寡，費時又多，迢迢乎千萬里，書稿郵航交遞，其報國熱忱，思源固本，至足欽仰！

今科學圖書大庫已出版一千餘種，都二億八千餘萬言；尚在排印中者，約數百種，本會自當依照原訂目標，廣續進行，以達成科學報國之宏願。

本會出版之書籍，除質量並重外，並致力於時效之爭取，舉凡國外科學名著，初版發行半年之內，本會即擬參酌國內需要，選擇一部份譯成中文本發行，惟欲實現此目標，端賴各方面之大力贊助，始克有濟。

茲特掬誠呼籲：

自由中國大專院校之教授，研究機構之專家、學者，與從事工業建設之工程師；

旅居海外從事教育與研究之學人、留學生；

大專院校及研究機構退休之教授、專家、學者

主動地精選最新、最佳外文科學名著，或個別參與譯校，或就多年研究成果，分科撰著成書，公之於世。本基金會自當運用基金，並藉優良出版系統，善任傳播科學種子之媒介。尙祈各界專家學人，共襄盛舉是禱！

徐氏基金會 敬啓

中華民國六十四年九月

原 序

高分子化學僅係最近若干年始被承認為化學上的一門分科，並在美國許多大學和專科學院中大學階段的化學課程上受到很少的注意。加諸少些研究所又再開有關這方面作為研究的課程。許多進入研究所的同學，因為他們對這種科目不太熟悉，往往傾向於不願接受做涉及任何與高分子化學上即使輕微相關的研究問題。在研究院攻讀有機化學者，每在幻想中認為聚合物的研究工作，祇不過是他可能會在“有機製備”課程上，遭遇到的許多焦油或樹膠中的理論上處理，而替代了目前居於化學上領先的這種廣泛且吸引人的，同時又係相當最新的範圍。

結果我們便不能在他們的範圍內作適當地教導和儲備許多有機化學人才。據最近調查統計，三分之一的美國化學家及化工技術人員都係從事於各種聚合物質相關的諸類工業。從這點來看，最近畢業的大部份人士，主要皆係工作於聚合物相關工業的崗位上。由各個學術研究機構授予研究所學位的一半人士，在當初研究機構中不會有任何人考慮到在他們的同儕中，將會成為一個高分子化學家，無論這方面正式課程是否開過。

本書可供大學化學系高年級及研究院有機化學組第一年課程上一學期之用。對各種聚合物的理論化學上並不冀圖作嚴密的論述，僅將在這種範圍上工作的有機化學家，其所必需的許多基本的理論化學上之原理，予以簡扼的敘述。本課程冀圖有助於對高分子化學上儲備許多有機化學人才，而他們中的大多數人士將會面臨這個工作一段時間，或者在他們的生涯期間。

本書更不欲將已經製成，或者已有研究過的每種聚合物均加討論。各種聚合物或聚合反應上每種不同類型的最重要者，最少係以一部份包涵在本書之內。惟任何類中僅將其在工業上或理論上最為重要的實例始予詳盡闡述。再加上在這種範圍內許多新的發展，當論及其可能被保證在分子化學上係精詳的繪述為正當相關時，也許要較大程度的顧慮。

目 次

1. 引 論	1
2. 定 義	5
2.1 基本定義	5
2.2 聚合物之分類	8
凝縮聚合物	10
加成聚合物	16
非尋常的凝縮與加成聚合物	18
3. 聚合物的理論化學	21
3.1 各種化學鍵	21
3.2 聚合物上各種鍵之組態及構造	22
3.3 聚合物構造對各種物理性質上之關係	26
分子量	26
晶性	27
構造與結晶態熔點	29
晶性—構造及其他各種物理性質	31
相過度溫度	32
三度空間的網狀體	33
4. 聚合物之特性闡述	37
4.1 分子量之測定	37
滲透壓的測定法	38
光之散射法	39
超離心機法	40
溶液黏度法	41
4.2 構造測定上之各種化學方法	42
4.3 紅外線方法	45
4.4 X-射線方法	47
5. 聚合作用上各種作用原理及其動力學	53

5.1	凝縮的聚合作用	53
	各種單元體的化合物之化學反應	53
	大的分子物	55
	凝縮聚合作的動力學	56
	凝縮聚合物上的膠凝	58
	界面間的凝縮聚合作用	60
5.2	游離基的加成聚合作用	60
	游離基的作用原理	60
	共聚合作用	66
	單元體及基團的反應性	69
	各種聚合作用系及各種乳化系之理論	70
5.3	離子的加成聚合作用	72
	陽離子的作用原理	73
	陰離子的作用原理	78
6.	一般常用的各種凝縮聚合物	95
6.1	多元酯類	95
	聚對苯二甲酸二乙酯	95
	聚碳酸塩	96
	經由界面反應製成的多元酯	97
	三度空間的或交鏈的多元酯樹脂	98
6.2	多元醯胺類及其相關的聚合物	100
	耐隆 66	101
	多元醯胺製備上之其他方法	103
	聚醯亞胺類, 聚二氮二烯伍圖類及聚 1、2、4 — 三氮二烯伍圖類聚脲類	104
	聚脲類	104
	多元脲酯類	107
6.3	甲醛樹脂	110
	酚—甲醛樹脂	110
	尿素—甲醛樹脂	111
6.4	硫脲與聚硫醚	114
6.5	矽酮	116
6.6	聚合的酞類	118
6.7	聚縮醛及硫醛	119

✓ 各種開環反應的聚合作用	125
7.1 環酯類	125
7.2 環醯胺類	127
已內醯胺及 α -氮伍圓酮 - [2]	129
7.3 碳酸酐類	130
7.4 環醚類	133
氧烷類	134
環氧樹脂	137
氧雜四圓及呋喃	139
7.5 亞胺類	141
7.6 矽酮	143
8. 特殊的聚合反應	149
8.1 H - 加成聚合作用	149
8.2 聚甲醛及聚醛類	152
8.3 Diels - Alder 聚合物	154
8.4 聚次苯醌類	157
8.5 重氮烴物的聚合作用	158
9. 各種乙烯基的加成聚合物	163
9.1 聚乙烯	163
高壓法	163
低壓法	164
聚乙烯的構造與性質	166
9.2 聚丙烯及其他 1 - 烴烯物	167
9.3 聚異丁烯	168
9.4 聚苯乙烯	170
9.5 α - 甲基 - 苯乙烯及其他苯乙烯衍生物	174
9.6 聚氯乙烯	175
9.7 聚偏二氯乙烯	177
9.8 聚三氟氯乙烯	177
9.9 聚四氟乙烯	178
9.10 其他鹵化乙烯及其衍生物	180
9.11 聚甲基丙烯酸甲酯	180
9.12 其他聚丙烯酸酯類	183

聚甲基丙烯酸酯類·····	183
聚 α -氯-丙烯酸甲酯·····	184
聚丙烯酸甲酯·····	184
聚丙烯酸·····	185
9.13 聚丙烯腈·····	185
9.14 丙烯相關的各種聚合物·····	187
9.15 聚乙烯乙酯，聚乙烯醇，及其相關的聚合物·····	188
聚乙烯乙酯·····	188
聚乙烯醇·····	190
聚乙烯縮醛物·····	190
9.16 其他乙烯基的聚合物·····	191
聚乙烯醚類·····	191
聚乙烯酮類·····	192
氮乙烯基的聚合物·····	193
10. 由共軛二烴烯製成的聚合物·····	197
10.1 聚丁二烯·····	197
10.2 聚異戊二烯·····	200
10.3 聚2-氯丁二烯〔1.3〕·····	204
10.4 聚二甲基丁二烯·····	206
10.5 其他共軛烴烯物之聚合作用·····	206
11. 共(合)聚合物·····	211
11.1 不規則的共聚合物·····	211
乙烯共聚合物·····	211
氯乙烯共聚合物·····	212
丁二烯—苯乙烯共聚合物 (GR-S)·····	214
丁二烯—丙烯腈共聚合物 (GR-N)·····	216
烴烯—二氧化硫共聚合物·····	217
11.2 塊狀共聚合物·····	219
由活系製成的塊狀聚合物·····	219
由雙相反應作用系製成的塊狀聚合物·····	221
由各種聚合的初始反應劑製成的塊狀共聚合物·····	221
由凝縮反應製成的塊狀共聚合物·····	225
11.3 立體塊狀聚合物·····	227

11.4	接枝狀共聚合物	228
	由於游離基在聚合鏈上生成的接枝作用	228
	由於一種潛在的游離基初始劑的接枝作用	229
	在一個化性活潑的聚合鏈基團上之凝縮聚合的接枝作用	231
	聚合作用前之單元體的接枝作用	232
12.	環聚合作用	237
13.	自然界存在的聚合物	245
13.1	纖維素	245
	構造及其各種性質	245
	纖維素及纖維衍生物之各種反應	246
13.2	角蛋白質	248
	構造	248
	性質與反應	251
13.3	核酸	252
	中英名詞對照	259

1. 引 論

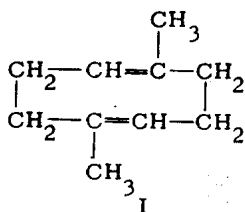
高聚合物，實際上就係含有共價鍵的高分子量化合物，其共價鍵乃係供與該化合物中諸原子或諸較小分子片段體上結合在一起的力量，這一基本觀念迄至 1930 年以前尚未能受到一般上的承諾。這許多高分子量化合物，例如：橡膠、纖維素、蛋白質、樹脂及樹膠等已被化學家在多年之前就已認識，但他們深信其係藉由某些不明確的結合力量，而促使小分子物聚集在一起的膠態集結體所構成，這種信念使高分子化學方面落後發展幾乎達半世紀之久。

最先說明這些天然存在的物質，係聚合物的本性而就如同今日吾人所闡釋之定義者，則為 1871 年 Hlasiwetz 及 Habermann⁽¹⁾ 二氏提出。蛋白質與碳水化合物被敘述為同分異構的及聚合的類型物，而其差別則係由於其分子的凝縮作用之程度。可是，爲了要能獲得當時有機化學上可予接受來研究的首需條件，應當能夠分離純的分子化合物。斯項服從規率，有機化學家係依賴基本的分析與分子量的測定而獲至非常的成就，但這亦存在許多困難而導致聚合物方面的紛岐紊亂。

對高分子量化合物的分子量之測定，並無良好的方法可加利用。冰點降低法及蒸汽密度方法在高分子量範圍上都不太良好。雖然 Raoult 氏的擴散定律，可以應用到高分子量物質，惟其必需用的外推法測量上的零點濃度，一般就不容易被觀察出來。可是這些不準確的分子量觀察，在膠體理論上則已成為非常堅固地確立。

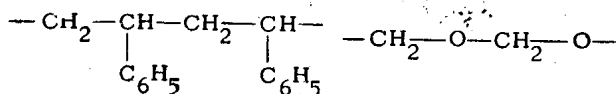
另外一種阻碍各種聚合物構造的闡釋，係研究工作人士無法能夠說明出其端基團。天然橡膠的臭氧分解會發生戊酮—[4]—酸—[1]（果糖酸）⁽²⁾，其鏈物構造拒絕有利於成爲一種環狀的二元體 (I)。稍後，這種二元體的構造則變化而有利於較大的環狀物的生成⁽³⁾。

相同的辦法在合成的聚合物上亦會發生。一般而言，在列舉各種簡單分子的膠態集結體而藉以說明其端基團時，每將其環狀的單元體和二元體均被用來描敘。僅祇有 Lourenco，曾經正確地說明過聚乙二醇⁽⁴⁾及聚乙炔丁二酯⁽⁵⁾為 $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$ 與 $[-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-]_n$ 。



這些物質曾被正確地敘述係具有不同的凝聚度（分子量範圍）。可是這種觀念被當時錯過，而且後來仍將聚乙烯丁二酯用環狀的分子式來表示。

1920年，Staudinger⁽⁶⁾曾建議聚苯乙烯 (II) 及聚甲醛 (III) 的鏈物分子式為：



II

III

或許最重要者，是他強烈地攻擊其同僚人士對支持這種構造的事實之忽視，而且依然傾向於較舊的觀念。即使後來 Staudinger 又作了廣泛的查考並更進一步地證明了許多天然的聚合物，但他的觀念則仍未能被廣泛地接受直待至十年之後。在這十年期中，Meyer 同 Mark 曾經藉用許多 X-射線來查考聚合物的構造以增添支持高分子量的理論。

1929年，W. H. Carothers 開始其系統的研究工作，他係經由已知的有機化學反應來製造聚合物的分子，然後再將產品的諸般性質以聚合物的構造來予以關聯⁽⁷⁾。斯項工作特別有利於突破對許多新理論上最後的對抗，啓開了高分子化學對合成聚合物的領域，並且奠定了高分子化學成爲一種堅固的化學根基。自那時候起，這種在化學上簇新的境界便極其迅速地進展。

在第二次世界大戰期間，美國化學工業受時勢所迫去發展與改良合成的聚合物。許多曾在 Carothers 工作上主要有效利用過的已知合成聚合物，便受到改進同時亦獲得更加徹底的查考。美國被迫而製造許多合成的彈性體，但這些物質在德國方面業已在一十五年之前就會做過。戰爭現在刺激了高分子化學上的進步，正如它在過去曾經使其他各種科學方面進步的道理相同。

因而，遂以非常迅速地登臨向上同時以激增的步調邁進而開始了顯著的進步。戰爭之後，由於消費市場上需要乃最先開始以大量生產來供應，各種聚合物及聚合反應上一種有科學方法的查考工作，提供了在若干顯著的發明

背景之後的推動力。

有些基本上新的聚合反應今日正在發現中，可是大多數被用在聚合物形成上的反應皆是已知者。戰後的最大進步，係源自對若干一定的反應上求其較高度的改進，或者源自各種聚合物的理論化學上業經瞭解所導引出來的聚合物分子之跟隨其後而來。

這些聚合反應，業經由許多催化劑的使用而獲得改進。當然，在 1950 年代的“立體特性的”催化劑，更在高分子物方面獲得非常輝煌的影響。聚合作用上許多新的技術，提供了許多高分子物上有用的形式，而這些聚合物可能在從前商業上已製造過，但皆係呈較低的分子量形式或者具有非所冀求的物理性質，而且可能被棄置在一旁者。聚甲醛便係這種“再被發現”聚合物的顯然例子。

現在，高分子化學家已經能夠將聚合物構造與其各種性質獲得較佳的相關性，同時亦對聚合反應獲得更佳的瞭解及評估，愈來愈多的聚合物正被跟隨的製造出來且合宜於各種特別上之需要。在這較短的年代中，高分子化學已由毫無所有而昇成為吾人化學工業上的最大部份，但目前它仍係在幼稚的初期時代。

參考文獻

1. H. Hlasiwetz and J. Habermann, *Ann. Chem. Pharm.*, 159, 304 (1871).
2. C. Harries, *Ber.*, 37, 2708 (1904); 38, 1195, 3985 (1905).
3. C. Harries, *Ann.*, 406, 173 (1914).
4. A.V. Lourenco, *Compt. rend.*, 51, 365 (1860).
5. A.V. Lourenco, *Ann. chim. et phys.*, [3], 67, 257 (1863).
6. H. Staudinger, *Ber.*, 53, 1073 (1920).
7. H. Mark and G.S. Whitby, eds., *Collected Papers of Wallace Hume Carothers*, Interscience Publishers, New York and London, 1940.

4 高分子化學概論

2. 定 義

在進行敘述各種聚合物的理論化學，特性，形成步驟及製造方法之前，聚合物化學家的字彙中若干詞語，必須先予了解。

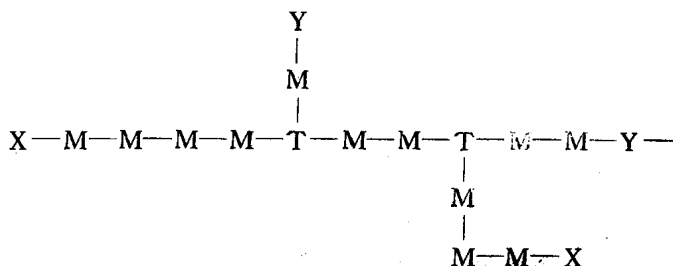
2.1 基本定義

聚合物一詞最初是用來敘述組成相同，而分子量不同的諸種化合物。聚合物的意義是許多單元聚合而成的物質⁽¹⁾。Carothers⁽²⁾曾把聚合作用解釋為一種具有作用基而能進行無限次的反應。一個聚合物的構造，通常是以其“構造單元”來說明。構造單元則係含有兩個或兩個以上可用“鍵位”的基團，而且在聚合物分子中是經由共價鍵來相互聯結的。大多數聚合物皆可用其構造單元來予以描述。

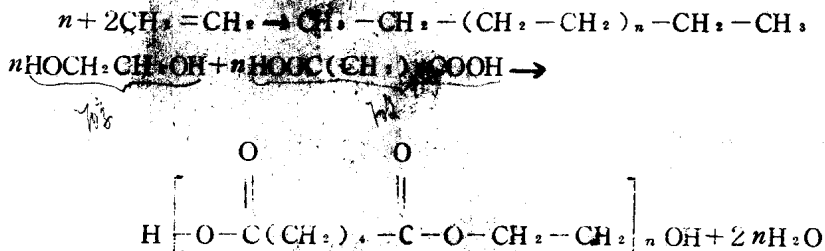
這些構造單元可用許多不同方法來排列並連結。在直線型或直鏈式聚合物中，許多單元相互聯結而成為一種鏈狀排列；例如 $X-M-M-M\cdots Y$ 或 $X-(M)_n-Y$ ，式中 M 便是一個構造單元或“單體”，而 n 則為聚合度。聚合度 (d. p.) 係描述分子的大小。高分子量的聚合物，特別是合成的聚合物，會有不同的聚合度，或者在一批聚合物內，其鏈與鏈之間有一種分子量之分佈。在構造單元 M 的鏈之兩端，被 X 及 Y 終結，因而 M 必須最低為二價（二個鍵位），端基 X 及 Y 皆是一價（一個鍵位）。 X 及 Y 可以相同，亦可以不同。

另一方面，這種構造上的重複單元，可以是三價（三個作用基）或者多價（多作用基）。由這些單元所構成的聚合物就會具非直鏈式或者側鏈式的構造。對一種有側鏈的分子來說，最少一部分單元必須是三價的。此種聚合物分子，會相互聯結而成為一種網狀的構造，它們可能是平面式的網狀體，或者三度空間的網狀體。

6. 高分子化學概論



聚(己二酸乙烯酯)及聚乙烯可以取來作為直鏈聚合物的例子。在聚乙烯中，其構造上重複單元是兩個原子長的，但在聚己二酸乙烯酯中，其構造單元是十個原子長的，因為這個聚合物是用酸(己二酸)與醇(乙二醇)的根為其構造上重複單元而來敘述的：



在聚乙烯的例子中，由構造單元與由單體形成的聚合物具有相同的分子式。僅是其電子結構已經有了變化。在第二個例子中，水被失去，於是其重複單元則係由兩種不同的構造單元所組成。聚乙烯上乙基的端基團，與聚己二酸乙烯酯上H及OH端基團，皆被指示出來。在許多聚合物上的端基團，往往會完全不知道；於是聚合物構造便僅寫出其構造單元，而將端基團略去。在許多情況中，元素分析不能辨別出在一個高分子量化合物上的端基團。即使在由相同聚合反應製成的不同聚合物鏈上，其端基團亦可能會不相同。因為一個構造單元具有二價或二價以上，單體必須能夠結合兩個或兩個以上的其他單體。若某單體僅能與兩個其他單體結合，它便是一種雙作用基的單體。按照這種意義，乙二醇、己二酸，甚至乙烯，皆是雙作用基，而其單元便是一種雙作用基的單元。側鏈單元，係多作用基的單體所構成。甘油或丙三醇(一種多作用基的單體)與丁烯二酐，(一種雙作用基的單體)，可形成一種非直鏈式(側鏈)的聚合物：