

科學圖書大庫

巨分子化學反應原理

譯者 江家臨

徐氏基金會出版

原 序

本書係有關合成巨分子化合物各種反應之理論化學及有機化學。首先特將辨別巨分子物與較小分子同系物之諸般特性向讀者介紹（第一章），繼將聚合反應的三大重要類別之反應——逐步聚合反應，連鎖聚合反應及開環式聚合反應予以詳細研討（第2—5章及第7章）。各種聚合反應皆係受其動力學與熱力學之特徵，其不同類別的各種高分子構造物之合成的範圍與利用價值，以及其常被用來實施製程之條件等而予以闡釋。在大部份的範圍內，巨分子化學對具有特殊的分子量與構造之許多不同類別聚合物在其基本上能適於製造方面上曾受到重視。本書則着重於某些既重要而復能控制聚合反應之速率，聚合物分子量及其構造上特徵例如側鏈及交鏈結合等反應上諸變數之深加認識與瞭解。編者更冀圖提供讀者以能藉內涵在聚合反應的種種方法及有利合成的巨分子化學之多方面變化鑑別其組成。

聚合反應之多端變異，不僅有賴其可起聚合之不同類別的反應物，且亦可受共聚合反應及立體特性的聚合反應所賦與之種種變化而成。連鎖共聚合反應係共聚合反應製程上最重要者，故特闢專章而分開討論（第6章）其他者均分在適當章內說明。第八章則為聚合反應之立體化學，其重點係對受反應條件之適當選擇所造成立體規則性之各種聚合物的合成情形。最後一章中乃對改良或合成新穎巨分子構造物所有效利用的聚合物反應予以扼要的討論。全書所用之參考文獻，幾乎迄至1968年者均已全部搜羅齊全，而在1969年上期所發表之部分亦已包括在內。

巨分子物之研讀在過去美國許多大專院校未曾受過重視，雖然事實上高分子化學在化學中係最大一部分且又屬單獨的範圍。因而，在美國化學家百分之卅及大學化學系畢業者一半以上，目前皆直接從事於巨分子物範圍之工作。惟大多數參加此類工作之人士僅受過片段的高分子化學之教育，因而迫使其對這方面的基本理論作自修教育。本書除可供自修者為課本指南外，更亦適合於各院校教材上之需要，係編者最初在哥倫比亞大學講授此課時之講稿經多次增刪後而成。各章書末皆附列若干問題，諒可對引導學習良有助益。

G. Odian

目 次

序

第一章 概 論	1
1-1 聚合物與聚合反應之類別	1
1-1a 聚合物組成與構造	1
1-1b 聚合反應之作用原理	8
1-2 聚合物之命名法	10
1-2a 基於來源之命名法	11
1-2b 基於構造之命名法	12
1-2c 商品及非學術上語名	13
1-3 聚合物分子之結構上形狀	14
1-4 分子量	17
1-5 物理上狀態	21
1-5a 結晶形與無定形的動態	21
1-5b 聚合物晶性之決定因素	23
1-5c 受熱之過渡作用	25
1-6 聚合物之應用	29
1-6a 機械上性質	29
1-6b 彈性體、纖維、塑膠	32
第二章 逐步聚合反應	36

2-1	作用基之反應性	37
2-1a	聚合反應的動力學上分析之根據	37
2-1b	實驗上的證據	38
2-1c	理論上理由	40
2-1d	雙作用基反應物上基團之相等性	41
2-2	逐步聚合反應之動力學	41
2-2a	自身催化的聚合反應	43
2-2a-1	實驗上的觀察	45
2-2a-2	三次式圖上非直線式者之理由	47
2-2a-3	聚合物之分子量	49
2-2b	聚合反應上外加的催化劑	50
2-2c	聚脂化反應之外的其他各種逐步聚合反應	52
2-2d	在多作用基的反應劑上各作用基之非相等性	52
2-3	環化反應對直鏈式聚合反應	55
2-3a	可能的環化反應	55
2-3b	熱力學上與動力學上之理由	56
2-3c	其他理由	59
2-4	直鏈式聚合反應上分子量控制	61
2-4a	化學計量的控制之需要	61
2-4b	量上的觀點	62
2-5	直鏈式聚合反應中分子量分佈	65
2-5a	大小分佈之導求	66
2-5b	分子量分佈上之寬度	68
2-5c	間際互換的反應	69
2-5d	實驗上的確證	70
2-6	製法上各項條件	71
2-6a	各種聚合反應系上的物理本性	71
2-6b	不同反應物的系上	72
2-6b-1	聚酯類	72
2-6b-2	聚醯胺類	76
2-6b-3	聚腈酯類	76
2-6b-4	聚矽氧烷類	77
2-6c	界面間聚合反應	78

2-6c-1 製法上之說明	78
2-6c-2 利用價值	80
2-7 多鏈式聚合反應	80
2-7a 側鏈作用	80
2-7b 分子量分佈	81
2-8 交鏈結合	83
2-8a Carothers 公式	85
2-8a-1 多寡相等的反應物	85
2-8a-2 多寡不等反應物之混合物上的擴充	86
2-8b 膠凝作用上統計近似法	87
2-8c 實驗上的膠凝點	90
2-9 非直鏈式聚合反應中的分子量分佈	91
2-10 交鏈結合之技術	94
2-10a 不規則性的早成聚合物	95
2-10a-1 聚酯類	95
2-10a-2 酚—甲醛聚合物	97
2-10a-3 尿素—甲醛聚合物	101
2-10b 構造上定型的早成聚合物	102
2-10b-1 二醇的早成聚合物	102
2-10b-2 環氧的早成聚合物	103
2-10b-3 非飽和的聚酯類	105
2-10b-4 酚—早醛聚合物	106
2-11 逐步的共聚合反應	107
2-11a 共(合)聚合物之類別	107
2-11b 合成各種共聚合物之方法	108
2-11c 共聚合反應之利用價值	110
2-12 較新類型的各種逐步聚合反應	112
2-12a 目前已可有效利用的聚合物	112
2-12a-1 聚碳酸酯	113
2-12a-2 聚醯胺	113
2-12a-3 芳香族的聚醚類	114
2-12a-4 聚(對一二亞早基苯)	110
2-12a-5 芳香族的聚醯亞胺	120

2-12a-6 聚苯異二氮二烯伍圖	122
2-12b 研究中的各種聚合物	124
2-12b-1 聚異二氮二烯伍圖吡咯酮	124
2-12b-2 聚苯噁唑與聚苯噻唑	126
2-12b-3 聚苯駢呋喃	126
2-12b-4 聚氧吡唑與聚三氮二烯伍圖	128
2-12b-5 用 Diels—Alder 反應之聚合反應	128
2-12b-6 用 1,3—雙極化加成反應之聚合反應	129
2-12b-7 旋環狀構造	132
2-12b-8 共聚合物	133
2-12b-9 無機及半無機聚合物	133

第三章 游離基連鎖聚合反應 142

3-1 游離基連鎖聚合反應之本性	142
3-1a 連鎖與逐步聚合反應之比較	142
3-1b 游離基對離子的連鎖聚合反應	143
3-1b-1 聚合反應可能性之一般考慮	143
3-1b-2 取代基團之影響	145
3-2 各種單元體單位之構造上排列	147
3-2a 成長作用之可能的樣式	147
3-2b 實驗上證據	149
3-3 連鎖聚合反應之整個的動力學	150
3-3a 事端的序列	150
3-3b 速率的表示法	152
3-4 初始反應	154
3-4a 初始劑的受熱分解作用	155
3-4a-1 初始劑的類別	155
3-4a-2 初始反應與聚合反應之動力學	157
3-4a-3 聚合反應速率受初始劑上之相關性	157
3-4a-4 聚合反應速率受單元體上之相關性	159
3-4b 光化的初始反應	160
3-4b-1 純的單元體	160
3-4b-2 光分解的初始劑之解離	163

3-4b-3	光敏劑	163
3-4b-4	一般上觀察	164
3-4c	受離子化輻射作用之初始反應	164
3-4d	純粹受熱的初始反應	166
3-4e	氧化還原的初始反應	167
3-4f	初始劑效率	170
3-4f-1	f 之定義	170
3-4f-2	$f < 1$ 之作用原理	171
3-4f-3	f 之實驗上的測定	174
3-5	分子量	177
3-5a	動鏈長度	177
3-5b	終結反應之式樣	178
3-6	連鎖移轉	179
3-6a	連鎖移轉之影響	179
3-6b	對單元體與初始劑之移轉	181
3-6b-1	C_M 與 C_I 之測定	181
3-6b-2	單元體移轉常數	184
3-6b-3	初始劑移轉常數	185
3-6c	對連鎖移轉劑之移轉	186
3-6c-1	C_S 之測定	186
3-6c-2	構造與反應性	188
3-6c-3	連鎖移轉劑之應用	192
3-6d	對聚合物之連鎖移轉	192
3-7	抑制作用與減緩作用	196
3-7a	抑制劑與減緩劑的類別	196
3-7b	抑制作用或減緩作用之動力學	201
3-7c	丙烯基單元體之自身抑制作用	205
3-8	絕對的各種速率常數之測定	206
3-8a	非穩定狀態的動力學	206
3-8b	迴轉扇方法	210
3-8c	反應上諸參變數之代表性的值	213
3-9	能量上特性	214
3-9a	激活能與頻率因素	214

3-9a-1	聚合反應的速率	216
3-9a-2	聚合度	218
3-9b	聚合反應之熱力學	219
3-9b-1	ΔG , ΔH 及 ΔS 之重要性	219
3-9b-2	單元體構造之影響	221
3-9b-3	1,2-雙取代的乙烯之聚合反應	223
3-9c	聚合反應—消除聚合反應之平衡；最高限度的溫度	224
3-10	自身加速作用	227
3-10a	聚合反應之進行期中	227
3-10b	擴散作用控制的終結反應	229
3-10c	反應上各種條件之影響	230
3-10d	聚合反應速率受初始劑上之相關性	231
3-11	分子量分佈	232
3-11a	低轉換率聚合反應	232
3-11b	高轉換率聚合反應	234
3-12	壓力之效應	235
3-12a	激活的容積	235
3-12b	聚合反應之速率	237
3-12c	聚合度	237
3-13	製法上各種情況	238
3-13a	總體式(塊團式)聚合反應	239
3-13b	溶液式聚合反應	240
3-13c	懸浮式聚合反應	240
3-13d	固態式聚合反應	241
3-14	二烯類之聚合反應	241
第四章	乳化聚合反應	249
4-1	製法之說明	249
4-1a	利用價值	249
4-1b	質上的圖示	250
4-1b-1	成份物及其位置	250
4-1b-2	聚合反應的場所與進展	251
4-2	動力學	253

4-2a	聚合反應的速率	253
4-2b	聚合度	255
4-3	聚合物顆粒體之數目	257
4-4	乳化聚合反應之其他特性	258
4-4a	初始反應	258
4-4b	乳化劑	259
4-4c	成長反應與終結反應	259
4-4d	能量上特性	260
4-4e	相反的乳化作用系	260
4-5	不符 Smith-Ewart 情勢的偏差	261
4-5a	$\bar{n}$ 的值	261
4-5b	Medvedev-Sheinker 理論	262
4-5c	水中溶解度之影響	263
4-5d	乳化劑的抑制作用	264
4-5e	分子量分佈	264
第五章	離子連鎖聚合反應	267
5-1	游離基與離子性聚合反應之比較	267
5-2	烴烯類之陽離子聚合反應	268
5-2a	初始反應	268
5-2a-1	質子酸	269
5-2a-2	Lewis 酸	269
5-2a-3	其他催化劑	271
5-2b	成長反應	272
5-2c	終結反應	273
5-2c-1	動鏈之無終結反應	273
5-2c-2	動鏈之終結反應	274
5-2d	動力學	276
5-2d-1	各種不同動力學上情形	276
5-2d-2	穩定狀態的假定之確實性	278
5-2e	絕對速率常數	278
5-2e-1	實驗上方法	278
5-2e-2	陽離子與游離基聚合反應速率之比較	279

5-2e-3	C_{∞} 與 C_0 的值	280
5-2f	反應媒介間之影響	282
5-2f-1	溶劑效應	283
5-2f-2	對離子 (Gegen-ion) 之效應	284
5-2f-3	廣陽離子聚合反應	285
5-2g	能量上特性	286
5-3	烴烯類之陰離子聚合反應	288
5-3a	受金屬胺之初始反應	289
5-3b	無終結反應的聚合反應	291
5-3b-1	受電子移轉的初始反應	292
5-3b-2	受金屬烷基物的初始反應	295
5-3b-3	聚合反應速率	295
5-3b-4	反應媒介間之效應	296
5-3b-5	聚合度	300
5-3b-6	重合現象	301
5-3b-7	能量上特性	302
5-4	游離基，陽離子，與陰離子聚合反應之間的區別	304
5-5	羧基之聚合反應	305
5-5a	陰離子聚合反應	306
5-5a-1	甲醛	306
5-5a-2	其他各種羧基單元體	307
5-5b	陽離子聚合反應	308
5-5c	游離基聚合反應	310
5-5d	逐步聚合反應	311
5-5e	端基蓋隱法	311
5-6	各種不同性質的單元體	312
5-6a	具有兩種不同可起聚合基團之單元體	312
5-6a-1	二甲基乙烯酮	312
5-6a-2	丙烯酸	313
5-6b	丙烯醯胺	314
5-6c	異氰酸鹽類	315
5-6d	偶氮烷類	315
5-6e	叁鍵的單元體	316

第六章 連鎖共聚合反應	322
6-1 一般考慮	322
6-1a 連鎖共聚合反應之重要性	322
6-1b 共聚物的類別	323
6-2 共聚物之組成	325
6-2a 共聚合反應方程式；單元體反應性比	325
6-2b 共聚合反應方程式之適用性的範圍	327
6-2c 共聚合反應功效之類別	329
6-2c-1 理想的共聚合反應： $r_1 r_2 = 0$	329
6-2c-2 交迭連接的共聚合反應： $r_1 = r_2 = 0$	331
6-2c-3 組塊狀共聚合反應： $r > 1, r_2 > 1$	333
6-2d 共聚合組成受轉換作用之變異	333
6-2e 單元體反應性比之實驗上值的計算	337
6-2f 共聚物之微細構造	339
6-2g 多成份的共聚合反應	341
6-3 游離基共聚合反應	345
6-3a 反應上各種條件之效應	345
6-3b 反應性	346
6-3b-1 共振效應.....	349
6-3b-2 位置上效應.....	354
6-3b-3 交迭作用；極化的效應.....	355
6-3b-4 $Q - e$ 表.....	358
6-3b-5 對反應性上概率乘積近似法.....	361
6-3c 共聚合反應之速率	363
6-3c-1 化學上控制的終結反應.....	363
6-3c-2 擴散作用控制的終結反應.....	366
6-4 離子性共聚合反應	368
6-4a 陽離子共聚合反應	369
6-4a-1 單元體反應性.....	369
6-4a-2 溶劑與對離子之效應.....	370
6-4a-3 溫度之效應.....	372
6-4b 陰離子共聚合反應	373

6-4b-1	反應性	373
6-4b-2	溶劑與對離子之效應	373
6-5	共聚合物組成方程式上偏差	375
6-5a	動鍵上倒數第二的效應	375
6-5b	在共聚合反應中之消除或成長反應	378
6-6	二烯物之共聚合反應	381
6-6a	交鍵結合	381
6-6b	交迭連接的分子內—分子間聚合反應	385
6-7	其他各種共聚合反應	389
6-7a	烴烯類之各種不同性質的共聚合反應	389
6-7b	羰基單元體的共聚合反應	390
第七章	開環式聚合反應	398
7-1	一般特性	399
7-1a	範圍	399
7-1b	聚合反應之作用原理與動力學	399
7-2	環狀醚類	400
7-2a	環氧化合物之陰離子聚合反應	401
7-2a-1	反應上特性	401
7-2a-2	互換反應	403
7-2a-3	對單元體移轉	404
7-2b	陽離子聚合反應	405
7-2b-1	初始反應	407
7-2b-2	終結反應	411
7-2b-3	動力學	413
7-2b-4	環縮醛	418
7-2b-5	能量上特性	421
7-3	環狀醯胺	424
7-3a	陰離子聚合反應	425
7-3a-1	各種強鹽基性物單獨之使用	425
7-3a-2	各種醯化劑之使用	427
7-3b	陽離子聚合反應	432
7-3b-1	受質子酸的聚合反應	432

7-3b-2 受胺類的聚合反應	434
7-3c 受水的催化作用	435
7-3c-1 反應的作用原理	435
7-3c-2 聚合度	436
7-3d 反應性	439
7-4 環狀矽氧烷	441
7-4a 陰離子聚合反應	441
7-4b 陽離子聚合反應	442
7-5 其他環狀單元體	444
7-5a 環狀酯類	444
7-5b 環狀胺類	445
7-5c 環狀硫化物	447
7-5d <i>N</i> -羰基- α -氨基酸酐	448
7-5e 各種的聚合反應	449
7-6 無機或半無機的單元體之聚合反應	450
7-6a 聚磷氮烯	450
7-6b 其他聚合反應	453
7-7 共聚合反應	454
7-7a 含有相同作用基的單元體	455
7-7b 含有不同作用基的單元體	458

第八章 聚合反應之立體化學 465

8-1 聚合物中立體同分異構現象之類別	466
8-1a 單取代的乙烯物	467
8-1a-1 位置上同分異構現象的場所	467
8-1a-2 立體異構性	468
8-1b 雙取代的乙烯物	469
8-1b-1 1,1-雙取代的乙烯	469
8-1b-2 1,2-雙取代的乙烯	470
8-1c 羰基及開環式聚合反應	472
8-1d 1,3-丁二烯及2-取代的1,3-丁二烯	474
8-1d-1 1,2-及3,4-聚合反應	474
8-1d-2 1,4-聚合反應	475

8-1e	1-取代的及1,4-雙取代的1,3-丁二烯	476
8-1e-1	1,2-及3,4-聚合反應	476
8-1e-2	1,4-聚合反應	477
8-1f	環狀聚合物	479
8-2	立體規則性的聚合物之性質	481
8-2a	立體規則性在聚合物中之重要性	481
8-2a-1	同位的, 異位的, 與錯位的聚丙烯	481
8-2a-2	順向-與反向-1,4-聚-1,3-二烯物	482
8-2a-3	纖維素及澱粉素	482
8-2b	立體規則性之分析	484
8-2b-1	實驗上方法	484
8-2b-2	立體異構性之定義	484
8-3	烴烯聚合反應中立體規則作用之諸力	486
8-3a	游離基聚合反應	487
8-3a-1	異位的與同位的配置之能量上特性	487
8-3a-2	各種立體規則的序列長度之分佈	490
8-3b	離子及配位聚合反應	491
8-3b-1	配位之效應	491
8-3b-2	立體特定的配置之作用原理	493
8-4	非極化烴烯物之Ziegler-Natta 聚合反應	495
8-4a	Ziegler-Natta 聚合反應之作用原理	497
8-4a-1	成長中標示物之化學本性	497
8-4a-2	在碳—過渡金屬鍵上成長作用	499
8-4a-3	雙金屬對單金屬的作用原理	500
8-4a-4	催化劑之物理本性	503
8-4a-5	雙鍵打開之方向	511
8-4b	Ziegler-Natta催化劑之各成份物的效應	511
8-4b-1	過渡金屬成份物	512
8-4b-2	第I-III族金屬成份物	513
8-4b-3	第三成份物	514
8-4c	動力學	515
8-4c-1	反應綱要圖	515
8-4c-2	速率公式	517

8-4c-3	觀察的動力學上情勢	518
8-4c-4	動力學上諸參變數之數值	519
8-4d	Ziegler-Natta催化劑之範圍	520
8-4d-1	環狀烴烯物	521
8-4d-2	共聚合反應	522
8-4e	受支助的金屬氧化物催化劑	524
8-5	極化的烴烯物之立體特定的聚合反應	525
8-5a	甲基丙烯酸甲酯	525
8-5b	乙烯基醚類	527
8-5c	苯乙烯	528
8-6	1,3-二烯物之立體特定的聚合反應	528
8-6a	游離基聚合反應	528
8-6b	陰離子與配位聚合反應	530
8-6c	陽離子聚合反應	535
8-7	其他立體特定的各種聚合反應	537
8-7a	環氧化合物	537
8-7b	羰基單元體	538
8-8	聚合物中之光活性	538
8-8a	用光活性催化劑之聚合反應	539
8-8b	光活性單元體之聚合反應	540
第九章	聚合物之合成反應	551
9-1	聚合物之反應性	551
9-2	交鏈結合	553
9-2a	非飽和的聚酯	553
9-2a-1	共聚合反應	553
9-2a-2	氧	554
9-2b	基於1,3-二烯物的彈性體	556
9-2b-1	硫	556
9-2b-2	加速的硫黃硬化處理	558
9-2c	聚烴烯及聚矽氧烷	559
9-2d	其他交鏈結合法	560
9-3	纖維素之反應	562

9-3a	纖維素之溶液.....	562
9-3b	酯化反應.....	563
9-3c	醚化反應.....	564
9-4	聚乙酸乙烯酯之反應.....	564
9-5	鹵化反應.....	565
9-5a	天然橡膠.....	565
9-5b	飽和的碳氫聚合物.....	566
9-6	芳香族的取代反應.....	567
9-7	環化反應.....	568
9-8	接枝狀與組塊狀共聚合物.....	570
9-8a	接枝共聚合物.....	570
9-8a-1	連鎖移轉.....	570
9-8a-2	紫外線與離子化的輻射作用.....	571
9-8a-3	氧化還原法.....	572
9-8a-4	其他接枝系.....	573
9-8b	組塊共聚合物.....	573
9-8b-1	機械的鍵裂斷.....	574
9-8b-2	其他方法.....	574

中英詞語索引.....	578
英漢詞彙對照.....	589

第一章 概 論

聚合物（或曰多元體）皆為巨大的分子物，它們係由一羣非常小的分子物連接在一起所構成者。其相互化合而形成聚合物分子的小分子物被稱曰單元體，而其化合的化學反應則稱曰聚合反應。在一個聚合物分子中可能有數百，數千，數萬或者更多的單元分子連接在一起。當吾人言及某聚合物時，其相關物質的分子量可能會達至數百萬。然而，一般不論是在實驗室內抑或在實際應用上所涉及者，大多數為具有 5,000- 200,000 範圍的分子量聚合物。

1-1 聚合物與聚合反應之類別

關於聚合物的分類，曾頗混淆不清，迄今仍然如是。在這方面，尤其是對初學者而言，在巨分子科學的發展中，曾使用聚合物的兩種分類，其中一種係將聚合物分成為凝縮與加成聚合物，而另一分類係將其分成為逐步與連鎖聚合物。混淆不清與錯誤，是由於此兩種分類常常在未加審慎思考而被交換使用所造成。凝縮作用與逐步反應，往往如同加成作用與連鎖反應被視為同義字予以運用。雖然這些名詞在釋義上時常可作為同義字使用，但非全然如此，因為這兩種分類係基於兩種不同的基礎。凝縮作用—加成作用的分類主係用於聚合物的組成或構造上者。逐步—連鎖的分類則係基於聚合作用的各種反應之作用原理。

1-1a 聚合物組成與構造

1929年 Carothers (1) 首先將聚合物分成為凝縮與加成聚合物，他係根據於聚合物及可供合成的單元體間組成上的差別而分類者。凝縮聚合物係指經由多元作用基的單元體，藉有機化學凝縮反應且有某些小分子物例如水之消失而形成的聚合物。這種凝縮聚合物的一例為聚醯胺，它係由二元胺與二酸所形成，同時有水的消失，且依照下式起反應者：