

聚合物化學

(上)

蔡信行編著



文京圖書有限公司

聚 合 物 化 學

(上)

蔡 信 行 編 著

江苏工业学院图书馆
藏 书 章



文京圖書有限公司

聚 合 物 化 學

(下)

蔡 信 行 編 著



文京圖書有限公司

有著作權 不准翻印

聚 合 物 化 學 (上) 精裝：定價 新台幣 200 元

中華民國 67 年 6 月 20 日 印刷

中華民國 67 年 6 月 25 日 發行



編著者：蔡 信 行

出版者：文京圖書有限公司

台北市萬大路 170 號 1109

TEL: 3810576 郵劃 18007 號

本公司登記證字號：行政院新聞局

局版台業字第 0929 號

發行人：陳 炳 煌

台北市萬大路一七〇號

TEL: 3810576

印刷者：東雅印製廠有限公司

台北市西藏路 528 ~ 530 號

TEL: 3814886

..... 本書著作權執照：台內著字第 號

.....

有著作權 不准翻印

聚 合 物 化 學 (下)

精裝 定價 新台幣 240 元

中華民國 68 年 2 月 5 日 印刷

編著者：蔡 信 行

中華民國 68 年 2 月 10 日 發行

出版者：文 京 圖 書 有 限 公 司

台北市 萬大路 170 號 109

TEL: 3810576 郵劃18007號

本公司登記證字號：行政院新聞局

局版台業字第 0929 號

發行人：陳 炳 煌

台北市 萬大路 170 號 109

TEL: 3810576

..... 印刷者：東 雅 印 製 廠 有 限 公 司

本書著作權執照：台內著字第 號

台北市 西藏路 528 ~ 530 號

TEL: 3814886

自序

雖然聚合體關係着人類的健康、幸福與福利；雖然人類也早已懂得如何使用聚合體；雖然有機化學的構造原理發展於一八五〇年左右，但聚合體的觀念却遲至四十五年前始被確認與接受。

天然樹脂，瀝青，棉、麻、絲、毛等纖維自古早已爲人所知。現代之塑膠工業發軔於一八五〇年硫化橡膠及賽璐珞（硝化纖維）之大規模生產，而真正之完全合成物體則始自一九一〇年代 Baekeland 之酚醛樹脂。

一九二〇年德國聚合體化學家 Hermann Staudinger（1881—1965）在瑞士國立工藝大學宣稱當時所謂之「聚合體」並非是一種只由第二種分子結合力所組成的物體，而是一種由共價鍵所結合的巨型分子。兩年後他創用高分子物（Macromolecule）一詞。一九二四年他正式將高分子物下起定義爲「其組成之原子均以通常的價鍵結合起來的粒子」，當時曾有許多人反而忠告他：

「把高分子的念頭好好的收起來吧，分子量超過五千的有機分子並不存在，有機物分子的碳數不可能超過四十的。最好把你的試驗品，好像橡膠之類的東西，好好的淨製，一定可以製得結晶體，其結果將可以證明那只不過是一種低分子量的物體罷了。」

分子不會大於任何結晶單胞（crystallographic unit cell），所以世上根本沒有高分子物這種東西存在。」

由於各種實驗學的進步，如X光散射法、超離心分離技術、滲透壓測定法、電子顯微照相以及 Carothers 在 1929—1937 年間致力之聚合合成等都相繼的證明聚合體之存在，於是形成了所謂「高分子化學」（或聚合體化學）。

當聚合體之化學本質被確立以後，爲瞭解聚合體之分子量分佈、反應及物理性質，就有了統計法的應用，於是在一九五〇年代裡有了Flory及Stuart等人之聚合體學。二十多年來在聚合體之合成方面有了良多之貢獻，除了種類增多外，更有立體性聚合體及特種共聚體之出現。在物性方面則有固態結晶學、流動學、橡膠彈性學、溶液學等新獻，並對生物聚合體有了更進一步之認識。

本書所討論的聚合體的主要對象爲有機聚合體，內容分化學結構、合成化學、物理性質、機械性質及聚合體工業等五個部份，包括了聚合體學應討論的內容。可供做大專院校聚合體學或聚合體化學之教本。註有星號*者在時間較緊湊或初級課程內，可以省略不予講授。中文說明務求詳盡新穎，公式導演力求完整清晰，同時爲了敘述清楚起見，內附有圖表及附錄，並附有練習題供課後自修之用。

在著寫本書過程中曾得中國石油公司煉製研究中心各級長官及同仁，台大、成大及清大有關教授之鼓勵與協助，特致謝忱。文京圖書公司陳炳煌先生之安排印製，於此一併致謝。

由於著者經驗不足，所知有限，加以倉卒成書，其中錯誤遺漏，恐終難免，懇切希望先進賜與匡正及指教，不勝感銘。

蔡 信 行 謹 識

六十七年五月於嘉義

基礎高分子科學

(Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials)

原著 J.M.G. COWIE：譯者 胡 德 博士

375 頁：印刷精美：精裝：定價新台幣 160 元

本書之原書是英國人 J.M.G.Cowie 著作之「Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials」由國立清華大學工業化學系教授胡德博士精心翻譯中文而成。本書是介紹高分子科學的好書，和台灣市上那些由美國著者所寫的教科書，不盡相同。本書對於基本概念有極清楚的介紹，也是一般研究或從事高分子科學工作應具備之知識。由目錄就可得知所包含之內容。因此，被清大、台大等其他各大專院校選用為教科書或參考書。

全 書 要 目

簡介 / 逐步成長聚合 / 自由基加成聚合 / 離子聚合反應 / 共聚合反應 / 高分子聚合物之立體化學 / 高分子聚合物之溶液 / 高分子的鑑定—莫耳質量 / 高分子的鑑定—鏈的大小及結構 / 結晶體 / 非晶形態 / 機械性質 / 彈性態 / 結構—性質之關係
附 錄 英中名詞對照索引表

高分子加工與工程

(塑膠・纖維・橡膠之技術)

Polymer Processing and Engineering

(Plastics, Fiber and Rubber Technology)

(增補版)

國立台灣大學化學工程學系教授 林建中博士 著

302頁：印刷精美：精裝：定價新台幣150元

「高分子加工與工程」這本書，係繼敝著「高分子化學原理」而編述。如衆所知，今日高分子化學工業之發展，實賴於聚合反應理論之確立與加工技術之進步。前者本人在「高分子化學原理」有所解釋，後者則論列於本書中。從本人過去十年來教學之經驗，深信這兩本書如互相聯繫，並行研讀，將可獲得良好高分子科學之基礎。國外有關高分子加工程之名著雖多，然而其內容適合於國內環境且能做爲大專教材者可謂稀少。這次編述本書係由過去講義所整理完成，一方面期望足供國內大專教學之用，一方面兼顧工廠技術人員在職進修之需。因此，本書極注重理論與實際之關係，對塑膠、纖維及橡膠之工藝均有所涉及。採用本書之教師，可依學生程度與教學時間取捨本書內容之部份，以收各級學校教學之效果。對從事教育工作者而言，科學智識與技術經驗之傳播及科學人才之造就爲唯一旨趣，本書之發刊倘能促進國內高分子科學研究之發展，誠本人最大之願望也。

全 書 要 目

高分子結構與其物理性質／高分子之物理檢驗法／高分子流變學／混合與摻合／塑膠工藝／添加劑之理論與實際／複合材料及強化塑膠／纖維工藝／延伸與熱處理／彈性體工藝／橡膠彈性之理論 附錄 中英名詞對照索引表

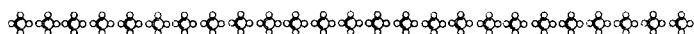
新書介紹：國內第一本中文石油化學巨著！

「石油化學工業」

(增訂版)

謝 俊 雄 著 (中國石油化學開發公司)

501 頁：印刷優美：精裝：定價180 元



- ◎ 本書介紹的範圍：塑膠、橡膠、纖維、清潔劑、肥料、農藥、醫藥、油漆塗料、各種樹脂、染料、炸藥、各種工業化學品等。
- ◎ 本書由製造、技術、市場、加工、產品應用、原料、經濟等角度介紹石油化學品。
- ◎ 本書是：大專院校優良教科書，各階段石油化學廠商員工參考書及訓練教材，其他公民營機構、貿易商等之參考指南。

全 書 要 目

緒論／石油化學工業原料／石油化學工業技術／合成氣及其衍生製品／石蠟烴之衍生製品／乙烯及其衍生物／丙烯及其衍生物／丁烯及其衍生物／丁二烯及其衍生物／高級烯烴之衍生物／芳香烴之應用／環烷烴／乙炔化學／碳烟／硫磺硫酸及硫化物／石油焦／石油化學品之市場／石油化學工業之公害及其防治／石油化學原料之轉變／石油化學工業之經營／全球石油化學工業之現況與未來展望**附錄**主要參考文獻／重要石油化學品之市場／主要石油化學品之重要性質／習題

新書介紹

塑膠工程學

PLASTICS ENGINEERING

謝 俊 雄 著 (中國石油化學開發公司)

502 頁：圖文並茂：印刷優美：精裝：定價新台幣 200 元

本書是各類塑膠廠商必備專業書籍。是研究塑膠技術，開發塑膠產品市場，訓練員工，從事塑膠產品貿易及營銷，與瞭解塑膠工業最新動向之必備資料。本書已被選用為大專院校教科書。

全 書 要 目

造福人類的塑膠工業／塑膠基礎知識／近代塑膠工業／各種塑膠材料／塑膠產品形態／各種樹脂之製造、性質和用途／塑膠添加劑與塑膠配料／塑膠改質之新發展／塑膠產品設計／塑膠模具設計／成形加工技術／二次及多次加工技術／強化塑膠及其加工和應用／塑膠發泡體與發泡技術／新產品：合成紙、合成木材、合成皮等／塑膠工業未來展望



文京圖書有限公司

台北市萬大路170號

TEL:(02)381-0576號

郵政劃撥：18007 號

夜間電話：(02)922-6828 號

自序

雖然聚合體關係着人類的健康、幸福與福利；雖然人類也早已懂得如何使用聚合體；雖然有機化學的構造原理發展於一八五〇年左右，但聚合體的觀念却遲至四十五年前始被確認與接受。

天然樹脂，瀝青，棉、麻、絲、毛等纖維自古早已爲人所知。現代之塑膠工業發軔於一八五〇年硫化橡膠及賽璐珞（硝化纖維）之大規模生產，而真正之完全合成物體則始自一九一〇年代 Baekeland 之酚醛樹脂。

一九二〇年德國聚合體化學家 Hermann Staudinger（1881—1965）在瑞士國立工藝大學宣稱當時所謂之「聚合體」並非是一種只由第二種分子結合力所組成的物體，而是一種由共價鍵所結合的巨型分子。兩年後他創用高分子物（Macromolecule）一詞。一九二四年他正式將高分子物下起定義爲「其組成之原子均以通常的價鍵結合起來的粒子」，當時曾有許多人反而忠告他：

「把高分子的念頭好好的收起來吧，分子量超過五千的有機分子並不存在，有機物分子的碳數不可能超過四十的。最好把你的試驗品，好像橡膠之類的東西，好好的淨製，一定可以製得結晶體，其結果將可以證明那只不過是一種低分子量的物體罷了。」

分子不會大於任何結晶單胞（crystallographic unit cell），所以世上根本沒有高分子物這種東西存在。」

由於各種實驗學的進步，如X光散射法、超離心分離技術、滲透壓測定法、電子顯微照相以及 Carothers 在 1929—1937 年間致力之聚合合成等都相繼的證明聚合體之存在，於是形成了所謂「高分子化學」（或聚合體化學）。

當聚合體之化學本質被確立以後，爲瞭解聚合體之分子量分佈、反應及物理性質，就有了統計法的應用，於是在一九五〇年代裡有了Flory及Stuart等人之聚合體學。二十多年來在聚合體之合成方面有了良多之貢獻，除了種類增多外，更有立體性聚合體及特種共聚合體之出現。在物性方面則有固態結晶學、流動學、橡膠彈性學、溶液學等新獻，並對生物聚合體有了更進一步之認識。

本書所討論的聚合體的主要對象爲有機聚合體，內容分化學結構、合成化學、物理性質、機械性質及聚合體工業等五個部份，包括了聚合體學應討論的內容。可供做大專院校聚合體學或聚合體化學之教本。註有星號*者在時間較緊湊或初級課程內，可以省略不予講授。中文說明務求詳盡新穎，公式導演力求完整清晰，同時爲了敘述清楚起見，內附有圖表及附錄，並附有練習題供課後自修之用。

在著寫本書過程中曾得中國石油公司煉製研究中心各級長官及同仁，台大、成大及清大有關教授之鼓勵與協助，特致謝忱。文京圖書公司陳炳煌先生之安排印製，於此一併致謝。

由於著者經驗不足，所知有限，加以倉卒成書，其中錯誤遺漏，恐終難免，懇切希望先進賜與匡正及指教，不勝感銘。

蔡 信 行 謹 識

六十八年元月於嘉義

聚合物化學

(上)

目 錄

第一部份 聚合體化學結構

第一章 緒 論

1 - 1	聚合體	1
1 - 2	化學結構	2
1 - 3	聚合體之分類	6
1 - 4	聚合體之設計科學	14
1 - 5	聚合體之研究範圍	15

第二章 組織、分子力與立體化學

2 - 1	鏈結構	21
2 - 2	第一級、第二級及第三級結構	25
2 - 3	價鍵種類	26
2 - 4	鍵的距離與強度	30
2 - 5	分子間力與物性	33
2 - 6	立體性	34
2 - 7	立體異構順序之分佈	40
2 - 8	立體異構與物性	42

第三章 分子之構形及大小

3 - 1	分子之構形	48
3 - 2	分子平均大小	52

* 3 - 3	分子鏈兩末端距離	53
* 3 - 4	環動半徑	62
* 3 - 5	非均一系及非線性聚合體之分子兩末端距離 ...	66
* 3 - 6	隨機越動模型	69
* 3 - 7	聚合體組態之分佈	73

第 四 章 分子量之測定

4 - 1	平均分子量	77
4 - 2	數量平均分子量之測定	80
4 - 3	滲透壓法	88
	(附錄 4 - 1)	
4 - 4	光散射法	96
	(附錄 4 - 2)	
4 - 5	粘度法	119
	(附錄 4 - 3)	
4 - 6	超離心法	128
	(附錄 4 - 4)	

第 五 章 分子量之分佈

5 - 1	分子量分佈之概念	137
5 - 2	沉澱劃份法	138
5 - 3	管柱成層分析法	141
5 - 4	膠體滲透成層分析法	142
5 - 5	其他劃份法	150
5 - 6	分子量及其分佈對聚合體性質之影響	151

第二部份 聚合體合成

第六章 聚縮合反應

6 - 1	聚合反應	154
6 - 2	聚合反應的種類及其比較	157
6 - 3	聚縮合反應之統計學	165
6 - 4	聚合反應動力學	172
6 - 5	逐步聚合之交聯	176
6 - 6	低溫聚合	183

第七章 自由基加成聚合

7 - 1	單體活性	186
7 - 2	反應機構	187
7 - 3	乙烯基聚合之穩定狀態動力學	193
7 - 4	平均鏈長度	197
7 - 5	鏈轉接	199
7 - 6	絕對反應速率	204
7 - 7	分子量及其分佈	209
7 - 8	溫度對動力學之影響	213

第八章 離子及配位聚合

8 - 1	通論	217
8 - 2	陽離子聚合	219
8 - 3	陰離子聚合	224
8 - 4	活聚合體	228
8 - 5	配位聚合	230

第九章 共聚合作用

9 - 1	共聚反應機構	236
9 - 2	單體反應速率比之估算	245
9 - 3	共聚速率	249
9 - 4	共聚組成	252
9 - 5	共聚化學	257
9 - 6	Q - e 法	264
9 - 7	非自由基共聚法	265
9 - 8	嵌段及接枝共聚反應	267

第十章 實用聚合法

10 - 1	實用聚合法	275
10 - 2	總體聚合法	278
10 - 3	溶液聚合法	283
10 - 4	非均一相聚合	287
10 - 5	懸浮聚合法	288
10 - 6	乳化聚合法	290
10 - 7	乳化聚合之動力學	297

附 錄	各章習題	305
-----	------------	-----