

科學圖書大庫

圖解亞分子化合物與其研究方法

譯者 邱永亮 校閱者 劉泰庠

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 王洪鑑

科學圖書大庫

中華民國六十八年八月二十四日初版

圖解巨分子化合物與其研究方法

基本定價 2.80

譯 者 邱永亮 日本群馬大學高分子化學碩士
校閱者 劉泰庠 東海大學化工系教授

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 財團法人 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱53-2號 電話 7813686 號
7815250

發行者 財團法人 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥帳戶第 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

校閱者序

所謂巨分子就是具有極大分子量的分子，自從巨分子的存在被確認以後，巨分子化學的發展極為神速，目前已成為化學的重要一門。之以巨分子化學為基礎的化學工業，在人類生活的衣、食、住等各方面，可以大量提供既便利又屬必要的各種產品。巨分子化學愈進步，吾人日常生活所使用的製品種類與數量亦愈增多，現在的生活似已無法脫離由巨分子化學工業所生產的各種製品。在另一方面由於製品的花式繁多及供給量的急速增加，因此也產生了種種問題。

例如，產品原料所導致的資源不足，用過後的廢品的棄置問題，及已知製品中或許對人類健康有危害等等，比比皆是。由於這些問題的發生，將使許多人士對巨分子化合物予以重新評價。

欲了解巨分子化合物，當以學習巨分子化學為開端。但是大多數的巨分子化學教科書，程度均極高，須先學過大學初期程度的有機化學、物理化學等之後，才能理會。若僅有高中程度的化學基礎知識，則頗難了解。抑且有關巨分子的說明書大都脫離了化學範圍，僅述及其商品名稱，欲將高中所學的有機化學與這些巨分子予以連繫，勢必感到困難重重。

藤谷先生所寫本書，在使對化學感到困難而遠避的人，及已學過高中程度化學基礎的人，再重新認識巨分子化合物。並期對吾人周遭的巨分子化學工業製品的特長與缺點，能多一層認識與思量。從本書目錄立即可知，巨分子究係何物，可分為那些種類，巨分子係以何種方法製成，其化學構造與性質的關係如何，以及自巨分子材料用何種方法製造吾人日常所使用的產品等。若已具有化學的基礎知識，再習本書即可完全理解。全書一貫的純以「巨分子故事」的方式，及在具有基礎學識即可

充分理解的範圍內，不斷地用化學式，化學反應式，化學反應機構等加以說明。

書中雖時有特殊物質名稱或特殊化學反應的出現，則僅止於進階較高級巨分子化學時的嚮導而已，此類部份略而不讀，亦未嘗不可。

學過本書的讀者，將可重新體認巨分子，充分理解巨分子化合物的優點及缺點，並藉以發揮更高的利用價值。若經由本書而對巨分子的化學更具興趣，而作為朝較高程度的巨分子化學邁進的起點，則尤為企盼。

關於本書的編著目的，校閱者對其程度內容及敘述範圍方面，曾煞費苦心。希望在僅具化學基礎知識的條件下，對於巨分子能在理論上獲致理解而努力。至於本書有未臻完善之處，尚祈不吝指教，幸甚，幸甚！

1974年11月

校閱者 吉弘芳郎謹識

原序

聚氯乙烯、耐隆、塑膠等名詞，皆為大家所熟知。凡此對提高人類日常生活水準貢獻極大的物質，都是分子量超大的分子，亦即為巨分子。

此種分子極大的巨分子，歸根究底大部分均為碳化合物（有機化合物）的一種。

化學一門學問，若稍涉獵之，常會覺得困難而令人敬而遠之。因此歐姆書局為使讀者體認化學為一種與吾人生活關係極為密切的學問，曾出版幾冊化學書籍，期使讀者能培養興趣而學習之。

本書亦為其系列之一，其最大目標在使對化學毫無認識的人亦能理解，並加深有關巨分子的認識。

自理科的普通化學，經有機化學而巨分子化學等順序學習，當然也是學習方法的一種。但本書僅以簡單的化學基礎知識為本，以供學習有關巨分子的化學。

因此，本書特將重點置於如下三項。

(1) 多量取用圖或表及化學反應式，以加深主要內容的印象，期有助於理解。

(2) 隨各章節需要列入輔助說明，以補充本文中較深的知識。

(3) 內容中有重複說明者，俾使讀者從任一章節閱讀亦無不可。附註則供讀者再度認識基礎性的知識。

巨分子化學或工程學，為一門日新月異的學問，本書僅取其可供作基礎的部份知識而已。因此，欲深入研究者，請在研讀本書之後，再尋更專門的書籍學習之。

本書的目的，係將化學這門範圍廣大的學問，擇其與吾人關係深切的巨分子物質為入門而學習之。若能加以活用，而使讀者能加深其對巨

分子的興趣，或加深其對化學的興趣，著者實甚欣幸！

最後由於著者的疏忽，容有不充分或錯誤之處，尚請匡正賜教為盼。另外，對於本書的校閱者明治大學吉弘芳郎教授的指導，敬致最大謝忱。本書編著之際，曾參考多種化學關係之參考書及專門用書，在此一併致謝。

1974年11月

著者 藤谷正一謹識

目 錄

校閱者序

原 序

第一章 何謂巨分子.....	1
1.1 原子與分子.....	1
1.2 巨分子.....	20
第二章 天然巨分子.....	31
2.1 用作工業材料的天然巨分子.....	31
2.2 生物體內的巨分子.....	38
第三章 巨分子的合成.....	46
3.1 有機化學反應的思路.....	46
3.2 巨分子合成反應的分類.....	54
3.3 藉連鎖聚合而進行的巨分子合成.....	60
3.4 階段聚合的巨分子合成.....	89
3.5 巨分子的化學反應.....	107
第四章 巨分子的構造與性質.....	116
4.1 巨分子的構造.....	116
4.2 巨分子的分子量.....	121

4.3	巨分子與物質的三態.....	123
4.4	巨分子與結晶.....	125
4.5	立體規則性與巨分子.....	126
4.6	熱與巨分子.....	129
4.7	電與巨分子.....	131
4.8	巨分子溶液.....	133
4.9	巨分子的力學性質.....	134
4.10	可塑性與巨分子.....	136
4.11	黏着劑與巨分子.....	137
	第五章 塑 膠.....	142
5.1	塑膠與巨分子.....	142
5.2	熱固性與熱塑性.....	145
5.3	主要塑膠的思路與研究方法.....	147
	第六章 合成纖維與合成橡膠.....	198
6.1	各種合成纖維的思路與研究方法.....	198
6.2	主要合成橡膠的思路與研究方法.....	212
	第七章 巨分子的其它問題.....	227
7.1	塑膠的簡單辨別法.....	227
7.2	塑膠的成形加工.....	230
7.3	塑膠的毒性.....	234
7.4	塑膠與公害.....	236
7.5	塑膠的新用途.....	238
7.6	新型巨分子的合成.....	244

第一章 何謂巨分子

吾人的周圍有各式各樣的「物體」。日常生活所必須的食、衣、住、行的用品均由「物體」所構成。「物體」即「物質」^{*}，可分由自然界所供應的「天然物質」，及完全由人工製成的「合成物質」。

「化學」(Chemistry)一門學問，以學習有關物質的一切為目的。化學研究，即為究明物質的構造或性質，及反應機構等(圖1-1)。本書所討論者，特指物質中被稱為「巨分子」(Macromolecule, High Polymer)的物質。吾人平時對於合成樹脂、合成橡膠、塑膠、巨分子等名稱，已經耳熟能詳，而其製品亦常習見，且已使用之。

吾人首先應正確了解「究竟被稱為巨分子者，係指何種物質」。準此，吾人必須學習有關巨分子的構造，性質及反應等之正確觀點及思考方式。

1.1 原子與分子

所有的物質均由稱為分子或原子的最基本粒子所組成，這是大家所熟知之事。當然，至目前為止，人們對「物質」這個名詞的想法，看法，也隨時代的演進而有改變。2000年前，希臘學者德默克利斯(Demokritos)曾提出：所有的物質細分再細分之，終會取得具有該物質

* 所謂「物質」，即觀察「物體」時，不考慮其形狀、大小，僅考慮「物體」的本質時，即稱為「物質」。若包含形狀、大小一同列入觀察範圍時，則以「物體」視之。

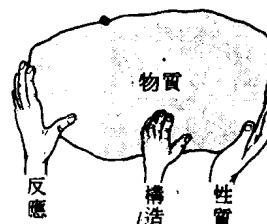
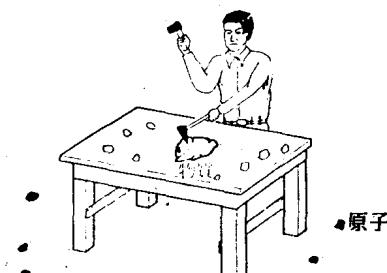


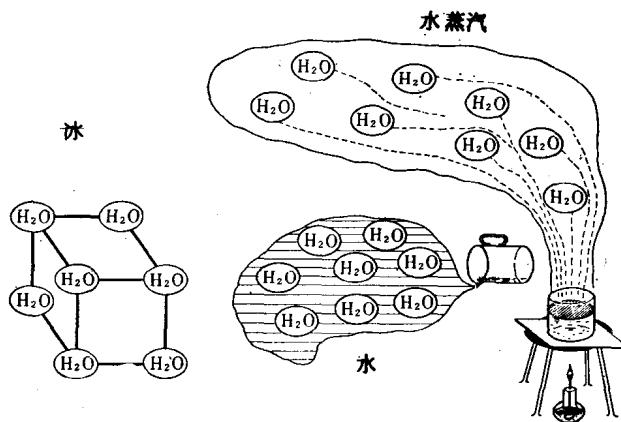
圖1 所謂化學

■解巨分子化合物與其研究方法

特性的最小粒子。若再細分之，則該物質的特性隨即喪失。故將此最小粒子以“原子”(Atom，意即無法再分離之物名之。此一學說即稱為「Demokritos 的原子學說」(圖 1-2)。這種原子說的觀念，並非指目前所謂之原子，而與目前的分子觀念頗接近。吾人所知的物質中，大都以「分子」(Molecule) 為最小單位的粒子所構成。水即以 H_2O 表示其分子集合體，砂糖則以 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 為分子集合體。水的分子與砂糖的分子完全不同，而其分子集合的方式亦大異其趣。水分子係以互相能夠流動(液體狀)的形式結集在一起，而砂糖分子則呈整齊規則的集結狀態，形成結晶體。



■ 1-2 Demokritos 所謂之 atom，實即指分子之意



■ 1-3 依固體、液體、氣體之不同，分子的結合形式亦異

分子係指可再予分割之物質。然而被分割之後即喪失分子本身的性質。例如，水若再細分之，則成氧與氫，砂糖^{*}的分子則成碳，氫及氧。

* 砂糖的化學名稱為蔗糖

。由此可知，分子再細分所得的粒子，才是實際上無法再行分割的粒子。此即稱為「原子」（Atom）。分子係由原子所構成，但所有的物質並非全由分子所構成。例如，鐵，鋅，硫等若一再細分之，即早已呈無法再行分割的粒子，亦即是原子了。鐵塊，鋅塊，硫黃塊等，實際即由各個原子並不以分子的形式結集而成。

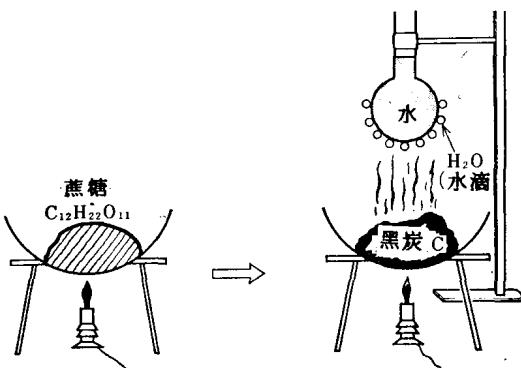


圖 1-4 蔗糖依由 C, H, O 所組成

可知組成物質之基本粒子，或為分子或為原子。分子既由原子集合而成，那麼究竟原子的種類有多少呢？據目前所知，如氫、氧、鐵、鋅、硫等不同的原子，計有 106 種之多。

構成所有物質的基礎物，稱為「元素」（Element）（表 1-1）。元素可分為存在於自然界的元素，及由人工製成的元素。由於這些元素單獨的或以各種方式的組合，造成了數以百萬計的各種不同物質。

由一種原子集合構成的物質，稱為「純物質」。亦即由一種元素所造成的物質。純物質包含不分子而僅為原子集結體（如鐵、鋅、硫等），或僅由一種原子組成的分子集結體（如氫 H_2 ，氧 O_2 ，氮 N_2 等）。凡由二種或二種以上元素所構成的物質，則稱為化合物（Compound）。與純物質相比較，化合物的種類極多，因為由二種或二種以上原子，可以集結成為數衆多而極複雜的化合物分子。

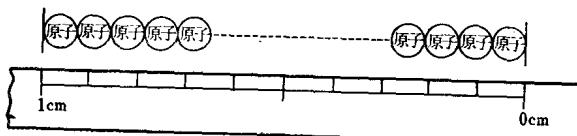
表 1-1 主要元素及其化學式

元素符號及名稱	純物質的化學式	元素符號及名稱	純物質的化學式
H (氫)	H ₂	Ca (鈣)	Ca
He (氦)	He	Cr (鉻)	Cr
C (碳)	C	Mn (錳)	Mn
N (氮)	N ₂	Fe (鐵)	Fe
O (氧)	O ₂	Ni (鎳)	Ni
F (氟)	F ₂	Cu (銅)	Cu
Na (鈉)	Na	Zn (鋅)	Zn
Mg (鎂)	Mg	Br (溴)	Br ₂
Al (鋁)	Al	Ag (銀)	Ag
Si (矽)	Si	Sn (錫)	Sn
P (磷)	P	I (碘)	I ₂
S (硫)	S	Ba (銀)	Ba
Cl (氯)	Cl ₂	Au (金)	Au
K (鉀)	K	Hg (汞)	Hg
Ar (氩)	Ar	Pb (鉛)	Pb

1.1.1 何謂原子

所謂原子之粒子，吾人的肉眼不能觀察得到，就是利用電子顯微鏡，亦不可能看到（圖 1-5）。原子既是如此微小的粒子，其重量亦很小。例如一個氫原子的重量為 1.66×10^{-24} 克，一個氧原子為 2.66×10^{-23} 克，原子的直徑約為 10^{-8} 厘米（cm）左右。當然，由於元素種

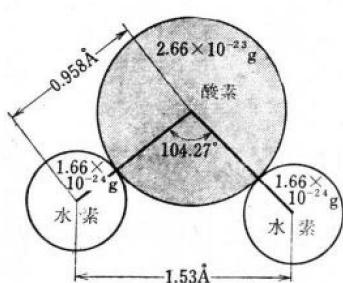
• 厘米內有 1 億個原子 (1×10^8)



■ 1-5 原子的大小

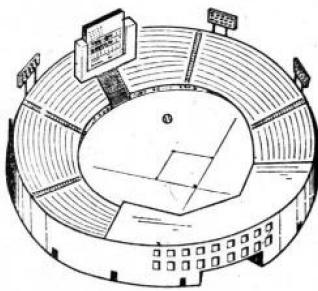
類的不同，原子的大小亦異，如圖 1-6 所示，氧原子要比氬原子大而且重。

由於研究發展的結果，吾人已知原子係由原子核（Nucleus）及電子（Electrons）所組成。並由於實驗技術的急速進步，關於原子的構造，吾人所知亦逐漸臻於詳細（圖 1-7）。



（一個分子的重量為 2.99×10^{-23} 克）

圖 1-6 水分子係由氧及氬原子所構成



試以棒球場（原子）中打擊出來的
標球（原子核），推想之。

圖 1-7 原子與原子核

「電子顯微鏡」即指不用光線而代以高速度的電子線（電子流），及不用光學稜鏡，而代以藉電或磁之作用使電子流彎曲的電子稜鏡的顯微鏡，係於 1937 年至 1938 年間所發明。普通的光學顯微鏡，因光的波長較長之故，其所能分辨的細微性能為 0.4 微米（Micron，1 micron = 10^{-6} 米 = 10^{-3} 毫米），倍率亦僅限於 2000 倍而已。電子顯微鏡則由於電子線的波長較短，且具有極高的分解能，故可得極大的放大倍率。目前所使用者可達 0.24 毫微米（Milimicron），倍率亦達 7 ~ 8 萬倍（若照相時再包括拉伸倍率，則可達 300 萬倍）。電子顯微鏡對於光學顯微鏡所無法觀察的極微小世界，例如細胞的內部構造，病毒（Virus）的生態，物質的結晶構造等的觀察及研究，有極大貢獻。

一個原子的構造如圖 1-8 所示，由原子核及電子二部份所構成，原子核的成分因原子種類而異，電子的數目亦按原子核之不同而改變。如圖中的氬原子，為構造最簡單的原子，圍繞於原子核周圍的電子亦僅有一個而已。氬的原子核是一個帶有正電荷稱為「質子」（Proton）的粒子，故帶有正電荷（Positive charge）。除氬以外，其他原子的原子核，則由二個或二個以上的質子，及不帶電荷（電中性）的「中子」

(Neutron) 所組成。

右圖原子構造中，作用於陰陽兩極間的引力，稱為庫倫力，可以下式表示。

$$F = -\frac{e^2}{r^2}$$

電子由於離心力的作用，頗為安定。

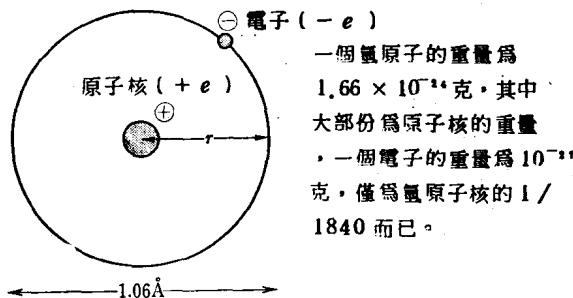


圖 1-8 氢原子的構造

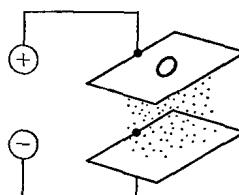
一個氫原子的重量為 1.66×10^{-24} 克，其中大部份為原子核的重量，一個電子的重量為 10^{-27} 克，僅為氫原子核的 $1/1840$ 而已。

Millikan 實驗 密力根氏 (Millikan) 首創研究測定極微細油滴粒子上所帶電荷的方法。其法即用噴嘴 (Nozzle) 將油噴出，使成細小的油霧滴，測定此油滴粒子自空氣中緩慢降落的速度，並以此為根據計算油滴粒子的重量。並且發現自噴嘴噴出的油滴粒子帶有靜電。密力根氏為了測定油滴粒子所帶的電荷，特在油滴粒子降落的箱中，設置兩片金屬電極板，上板連接陽極，下板連接陰極。當兩極間賦與電壓時，油滴粒子即浮游於其間。

油滴粒子自噴嘴噴出之際，由於帶有負電荷 (Negative charge)，及受兩極間電的影響而可防止其降落。因之，若能適當地調節電極間的電壓，即能使油滴粒子在空氣中產生力的平衡而停止。

電極間強度 \propto 粒子的電荷 = 粒子的重量

油滴粒子的重量測定之後，電極間的強度可由電源的電壓與兩極間的距離求出，故由上式立即可以算出粒子的電荷 (Charge)，此即謂之密力根實驗。



電子為帶有負電荷 (Negative charge) 的粒子，由密力根實驗等，可了解電子所帶有的電量，並可明白其質量大約為 10^{-27} 克左右。電子與原子核不同之處，即在電子無種類的差別，而僅有圍繞於原子核周圍的電子數目不同而已。氫原子中的電子，與碳原子中的電子，為完全相同之粒子。原子核與電子，各自帶有正及負兩相異的電荷，故由此二種粒子造成的原子，即藉靜電引力的作用互不分離。

「靜電引力與庫倫力」作用於靜止二電荷間的力量，若為同性則二者相斥，

異性則二者相吸。異性電荷間的吸引力稱為庫倫力或稱為靜電引力。

兩者朝其連線的方向作用時，其間作用力的大小，與兩者電荷所帶有的電量乘積成正比，而與距離的平方成反比。

設以 F 代表庫倫力，則

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{r^2}$$

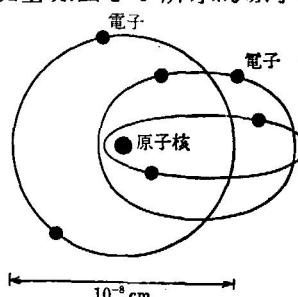
上式中： F ：庫倫力， q_1 ； q_2 ：電荷所帶有的電量， r ：兩者間的距離。

波爾 (Bohr, 1885 ~ 1962) 氏等提出如圖 1-9 所示的原子模型。電子以非常快的速度，循圓形或橢圓形的軌道，在原子核的周圍運動。電子飛行的軌道，則僅為幾種大小已決定的圓形或橢圓形軌道而已。由於原子核的種類很多，而圍繞其周圍的電子只有一種，故知電子的配置狀態必有多種形式。

1.1.2 何謂分子

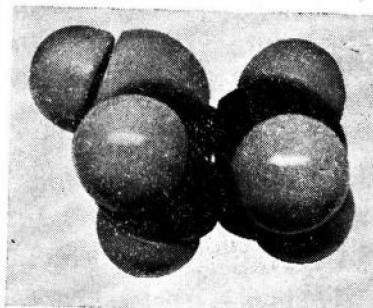
物質係由元素所造成，而各元素均各有其特有的原子。相同或相異的原子集結在一起之際，極明顯地有甚強的結合力，因而造成與原本性質不同的「分子」。由相同的一種原子組成的分子，稱為純物質分子，由二種以上相異的原子組成的分子則為化合物分子。

原子是不安定的粒子。除了稀有氣體 * (惰性氣體) 的原子以外，其



於原子核周圍迴轉的電子，係在直徑為 10^{-8} 厘米的軌道上，一面循圓形或橢圓形軌道，一面進行迴轉。

圖 1-9 原子模型



乙醇分子由 C, H, O 所構成
圖 1-10 分子的形態 (模型)

* 氣 (Argon)，氖 (Neon)，氦 (Helium)，氪 (Krypton)，氙 (Xenon)，氡 (Radon) 等元素即屬於稀有氣體，其性質非常安定，幾乎不與其它原子反應。亦稱惰性氣體。

它元素的原子大都能互相結合成原子集團，因而呈安定。

那麼原子間究竟係以何種力量作用而互相結合的呢？其結合力可分如下二種。

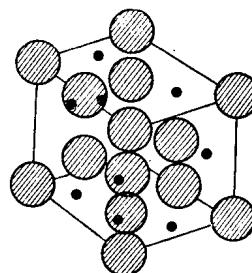
(1) 作用於離子與離子間的結合力。

(2) 作用於原子與原子間的結合。

另外，尚有作用於金屬原子間的結合力。

「金屬原子的結合」：金屬純物質中，金屬離子呈立體性整齊規則地排列，其間具有可以自由運動的電子（自由電子，Free electron），掌握全體結合的任務。此種結合稱為金屬鍵（Metallic bond），與離子鍵（Ionic bond）有別。右圖即為其構造模型。金屬之所以良於導電，即由這些自由電子的運動所致。自由電子係指可自該金屬原子最外層脫離的電子，因之，可使金屬原子成為陽離子。

圖中金屬原子的離子，可視為由散在各處的自由電子為媒介而互相結合。



● : 金屬原子之離子
● : 自由電子

〔1〕 稱為離子的粒子 前節述及原子係由原子核與電子所組成，二者並以靜電引力相結合。此即意味著原子本身並不偏向於電陰性或電陽性。鈉（Na）元素，如圖1-11(a)所示，其原子核（含有11個質子）的周圍，共有11個電子。假若鈉原子失去一個電子時，則餘留下來的即帶有正電荷。此種帶正電荷的粒子稱為「離子」（Ion）〔此處應稱為「陽離子*」（Cation）〕。反之，一原子自他處獲得電子時，則此原子即成為帶有負電荷的離子〔稱為「陰離子」（Anion）〕。

原子與其離子相比，二者的重量，僅相差數個電子的重量**而已，為數甚為微小，但值得注意的是其化學性差別極大。不過所有元素的原子，並不均易變成離子，即使都是金屬，其中有的容易變成離子，亦

* Na的離子即以 Na^+ 表示。

** 一個電子的重量為一個質子重量的 $1/1840$ 。

有不易變成離子的。抑且除元素外，亦有原子團可能形成離子者*。

前曾述及原子中有甚多不安定者。而在放出電子，或取得電子以後，所造成的離子則頗為安定。離子與分子或原子，同為造成物質的極重要來源。

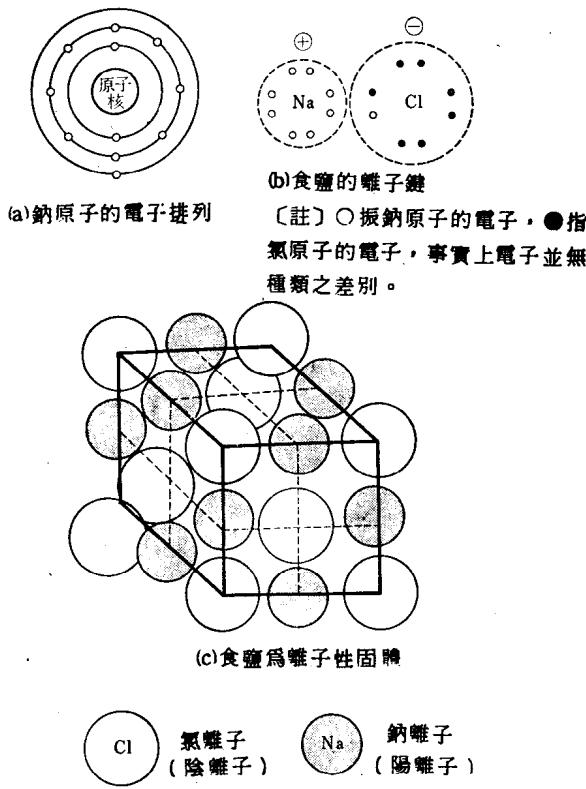


圖 1-11 食鹽的離子鍵與離子性固體 原子核

「八隅學說」(Octet theory) 原子係由帶有正電荷 (Positive charge) 的原子核 (Atomic nucleus) 及在其周圍空間帶有負電荷 (Negative charge) 的電子雲所構成。元素的「原子序數」(Atomic number) 大小與其原

* 如硫酸根離子 SO_4^{2-} ，羥基離子 OH^- 等。