

增修版

An Introduction to Polymeric Materials

高分子材料導論

● 徐武軍 編著

增修版

An Introduction to Polymeric Materials

高分子材料導論

● 徐武軍 編著

國家圖書館出版品預行編目資料

高分子材料導論／徐武軍編著．一二版．—臺北
市：五南，2012.10

面：公分

I S B N: 978-957-11-6787-9 (平裝)

1.工程材料 2.高分子化學

440.3

101015194



5E23

高分子材料導論(增修版)

An Introduction to Polymeric Materials

作 者 — 徐武軍(180.4)

發行人 — 楊榮川

總編輯 — 王翠華

主 編 — 王正華

責任編輯 — 楊景涵

出版者 — 五南圖書出版股份有限公司

地 址：106 台北市大安區和平東路二段 339 號 4 樓

電 話：(02)2705-5066 傳 真：(02)2706-6100

網 址：<http://www.wunan.com.tw>

電子郵件：wunan@wunan.com.tw

劃撥帳號：01068953

戶 名：五南圖書出版股份有限公司

台中市駐區辦公室 / 台中市區中山路 6 號

電 話：(04)2223-0891 傳 真：(04)2223-3549

高雄市駐區辦公室 / 高雄市新興區中山一路 290 號

電 話：(07)2358-702 傳 真：(07)2350-236

法律顧問 元貞聯法律事務所 張澤平律師

出版日期 2004 年 6 月初版一刷

2006 年 7 月初版二刷

2008 年 10 月初版三刷

2009 年 10 月初版四刷

2012 年 10 月二版一刷

定 價 新臺幣 350 元

增 修 版 序

除了修正原版中的疏誤之外，增修版試圖將聚合物分子結構與性質和用途之間的關係，表達得更清楚一點；同時在討論聚合物的加工過程時，將聚合物和其它的材料作比較，以說明聚合物材料的特性。

增修版將原版第二章內容區分為性質和用途兩章；將原版第五章第一節黏流併入了原版的第四章。

在內容上，對原版的第一、二、五章作了大幅度的增修。在附錄中增加了聚合物的原料及來源。

徐武軍 謹誌

2012 年夏



自 序

——編寫這本書的原因和目的——

編寫本書的目的是企圖以敘述的方式重點式的將和高分子材料相關的基本觀念和常識，用簡單的文字表達出來。期盼有化學基礎的同學可以比較輕鬆地學習到這些基本觀念和常識，以作為進一步修習其他相關課程的基礎。全書的主軸是分子結構決定聚合物的性質，而性質又決定其用途及加工方法。和市場上其他同性質的書籍相比較，本書的第一至第四章相對的比較簡約；而書中的第五至第七章則一般不包含在導論性的書中。

楊怡寬兄對本書的內容作了非常詳細的校正。修正了很多編者在觀念上和文字上的混淆不清，這是要特別感謝的。書內容的選擇和表達的方式，是要由編者負責的。並期盼讀者能坦誠賜教，以便編者能日有寸進。

本書是為元潔、元純而寫，更是獻給勵君的。

徐武軍 謹記

2004 年春於東海大學化工系



目 錄

Chapter 1 高分子聚合物 1

- 2 1.1 沿革
- 3 1.2 聚合物與單體
- 9 1.3 聚合反應
 - 1.3.1 加成聚合 10
 - 1.3.2 逐步聚合 16
- 18 1.4 聚合物的型態
 - 1.4.1 聚合物的分子鍊 18
 - 1.4.2 結晶、非結晶及交聯聚合物 20
 - 1.4.3. 均聚物及共聚物 24
- 25 1.5 聚合的製程
 - 1.5.1 乳化聚合 26
 - 1.5.2 懸浮聚合 27
 - 1.5.3 溶液聚合 28
 - 1.5.4 Slurry 聚合 29
 - 1.5.5 本體聚合 29
 - 1.5.6 聚合製程的比較 30
- 31 1.6 聚合物的命名



Chapter 2 高分子材料的分子結構與強度 35

36	2.1 聚合物的強度	
	2.1.1 氫鍵	37
	2.1.2 范德華力	37
	2.1.3 分子量與強度	39
	2.1.4 韌性	40
41	2.2 強度與溫度	
46	2.3 T_g 與分子結構	
	2.3.1 自由體積——Flory 對 T_g 的解釋	46
	2.3.2 聚合物分子鏈的內旋轉	47
	2.3.2 主鏈結構與 T_g	48
	2.3.3 分子量對 T_g 的影響	54
55	2.4 T_m 與分子結構	
	2.4.1 結晶	55
	2.4.2 影響結晶的因素	56
	2.4.3 結晶解構的溫度—— T_m	58
63	2.5 聚合物的改質——調整 T_g 和 T_m 的途徑	
	2.5.1 混摻改質	63
	2.5.2 抗衝擊聚苯乙烯——共聚合改質例一	64
	2.5.3. ABS——共聚合改質例二	65
	2.5.4 從 LDPE 到 HDPE——共聚合改質例四	66
	2.5.5 交聯	67
	2.5.6 鹵化	68
69	2.6 總結——改質對 T_g 和 T_m 的影響	

	2.6.1 助塑劑對 T_g 和 T_m 的影響	69
	2.6.2 共聚合對 T_g 和 T_m 的影響	69
	2.6.3 交聯對 T_g 的影響	70
71	2.7 聚合反應對 T_g 和 T_m 的影響	
Chapter 3 高分子材料的性質與用途 75		
76	3.1 通論	
77	3.2 人造纖維	
80	3.3 塑膠	
	3.3.1 泛用塑膠	81
	3.3.2 易於加工的工程塑膠	83
	3.3.3 高性能的工程塑膠	84
86	3.4 合成橡膠	
	3.4.1 聚雙烯類	88
	3.4.2 不含雙鍵的合成橡膠	88
	3.4.3 熱可塑橡膠	89
	3.4.4 特用及其他橡膠	90
	3.4.5 討論	91
92	3.5 透明聚合物	
93	3.6 發泡用途	
94	3.7 熱固類聚合物	
	3.7.1 不飽和聚酯	96
	3.7.2 環氧樹脂	98



	3.7.3	聚胺酯	99
	3.7.4	矽聚合物	100
	3.7.5	其他熱固類聚合物	101
	3.7.6	結語	101
101	3.8	黏著劑和塗料	
	3.8.1	黏著劑	102
	3.8.2	塗料	105
Chapter 4 分子結構與相容性 109			
110	4.1	聚合物的溶解和稀溶液性	
	4.1.1	溶解過程	110
	4.1.2	稀溶液、良溶劑、貧溶劑和 θ 狀態	111
	4.1.3	溶解參數	113
	4.1.4	溶解度與聚合物的聚合度	122
	4.1.5	助塑劑——相容性應用之一例	123
124	4.2	聚合物的平均分子量和分子量分佈	
	4.2.1	導論	124
	4.2.2	聚合物的分子量與黏度	126
	4.2.3	平均分子量、分子量分佈和分子量的分散度	131
	4.2.4	分子量測定	135
139	4.3	介面性質	
145	4.4	聚合物的共混	
147	4.5	介面活性劑和相容劑	

Chapter 5 高分子材料在受力時的變形 151

- 152 5.1 聚合物的彈性
- 154 5.2 應力鬆弛和蠕變
 - 5.2.1 應力鬆弛 154
 - 5.2.2 蠕變 159
- 160 5.3 動態鬆弛
- 163 5.4 彈性和黏彈性
- 164 5.5 熔體的流動
 - 5.5.1 牛頓和非牛頓流體 166
 - 5.5.2 聚合物熔體的黏度與分子結構 169
 - 5.5.3 溫度對黏度的影響 171
 - 5.5.4 壓力對聚合物熔體黏度的影響 172
 - 5.5.5 熔體流動指數，MI 172
 - 5.5.6 結語 174

Chapter 6 聚合物的加工成型 179

- 180 6.1 加工成型通論
 - 6.1.1 成型的過程 180
 - 6.1.2 成型的費用 182
 - 6.1.3 聚合物的成型過程 183
- 184 6.2 熱塑類聚合物的成型
 - 6.2.1 從固態到熔體 184



	6.2.2	射出成型 (injection molding)	189
	6.2.3	擠出成型	196
	6.2.4	熱成型	204
	6.2.5	聚合物的性質與加工	206
	6.2.6	熱塑類聚合物和其它材料的比較	208
209	6.3	熱固類聚合物的成型	
	6.3.1	熱固類聚合物的加工特性	209
	6.3.2	模壓、射出和擠出成型	210
	6.3.3	強化聚合物材料的加工	213
	6.3.4	FRP 類產品的優點	216
217	6.4	結語和討論	
Chapter 7 聚合物的助劑 221			
222	7.1	抗裂解助劑	
	7.1.1	聚合物的裂解	222
	7.1.2	抗氧劑	224
	7.1.3	紫外線吸收劑	227
	7.1.4	選用原則與用量	231
233	7.2	填充料 (filler) 和色料 (colorant)	
	7.2.1	填充料	233
	7.2.2	色料	235
236	7.3	補強料 (reinforcement) 及偶聯劑 (coupling agent)	
	7.3.1	玻璃纖維	237
	7.3.2	偶聯劑	238
241	7.4	阻燃劑	



245	7.5 靜電防止劑 (antistatic agents)	
247	7.6 發泡及交聯劑 (blowing & cross linking agents)	
	7.6.1 發泡劑	247
	7.6.2 交聯劑	248
249	7.7PVC 用助劑	
	7.7.1 助塑劑	249
	7.7.2 熱安定劑	250
251	7.8 橡膠用助劑	
	7.8.1 交聯劑	252
	7.8.2 補強劑	254
	7.8.3 擴展油	254
255	7.9 加工助劑	
	7.9.1 潤滑劑	255
	7.9.2 脫模劑	256

Chapter 8 功能性聚合物 259

261	8.1 具分離功能的聚合物材料	
	8.1.1 過濾膜	262
	8.1.2 離子交換膜和離子交換樹脂	264
	8.1.3 滲透蒸發膜	268
	8.1.4 氣體分離膜	269
	8.1.5 吸附樹脂	269
270	8.2 具化學功能的聚合物	
	8.2.1 聚合物催化劑	270



	8.2.2 高分子試劑	271
273	8.3 用於電子工業的聚合物	
	8.3.1 光敏聚合物	273
	8.3.2 光纖和光碟材料	275
	8.3.3 導電性聚合物	276
277	8.4 醫療用的聚合物材料	
	8.4.1 用於藥物的聚合物	277
	8.4.2 用於醫療器材的聚合物	279
	8.4.3 醫療用器材	281
282	8.5 其他功能性聚合物	
	8.5.1 高吸水材料	282
	8.5.2 長效性化學製品	283
附錄 A 聚合物物理性質的測定方法及其意義		285
附錄 A1 聚合物的原料及來源		293
參考資料		299

Chapter 1

高分子聚合物

1.1 沿革

1.2 聚合物與單體

1.3 聚合反應

1.4 聚合物的型態

1.5 聚合的製程

1.6 聚合物的命名



高分子聚合物在人類的生活中占有非常重要的地位，舉凡衣用的纖維、食品包裝、建築和車、船、飛機等都必須用到高分子聚合物材料。所謂的石油化學工業，90%以上的產品都是與聚合物有關。本章將依次說明由小分子化合物形成高分子聚合物的過程、聚合物的原料（單體）、聚合物的形態、和聚合物的製程、及相關的名詞和概念。

1.1 沿革

產自自然界而為人類所熟知的聚合物包含有：

1. 天然纖維：如棉、毛、絲、麻、紙等。
2. 天然橡膠。
3. 漆等。

人類對天然聚合物的深度加工，始自 1850 年左右對天然橡膠的加硫交聯和利用碳黑加強其物性。最早商業上市的人工合成聚合物是 1909 年由 L. Baekeland 所研發（德國 Bayer 公司）的由酚與甲醛所縮合（poly condensation）而成的酚醛樹脂。由 1910 年到二次世界大戰之間，若干至今仍在使用的聚合物已商業化生產，如 PVC（polyvinyl chloride，聚氯乙烯）、PS（polystyrene，聚苯乙烯）、NBR（nitrile rubber，丁腈橡膠）、Teflon（聚四氟乙烯）和 Nylon 6/6（尼龍 6/6）等。德國在乳化聚合上做了很多的研究，杜邦公司的 Crother 兄弟研



發出 Nylon 6/6 也對聚合物的型態做了一些基本的研究和整理工作。

二次大戰之後，石油化學工業，也就是聚合物工業，正式開始成為化學工業最大的主流。獲得諾貝爾化學獎的 Zeigler 和 Natta，發明了使聚合物單體在聚合反應時，分子能定向或配位（coordinated）排列的配位催化劑（coordination catalyst），而導致可以聚合出分子排列規則而容易形成結晶（crystalline）的聚合物，是聚合物產業上的重要里程碑；後續的 Metallocene 催化劑，其配位功能更高於 Zeigler Natta 催化劑。Paul J. Flory 於 1953 年出版的「Principle of Polymer Chemistry」，是討論聚合物物理和化學理論的經典之作，影響迄今。

本書的內容集中於人工合成聚合物。

1.2 聚合物與單體

聚合物（polymer）是分子量很大的大分子（macromolecule），但是並不是所有的大分子量的化合物都是聚合物。在本節中將依次說明聚合物的定義以及其分子結構和型態。

聚合物是由分子量較小的重複（repeating）單元〔亦稱之為結構（structure）單元〕所組成，也只有由重複單元所組成的大分子才能稱之為聚合物。

聚合反應（polymerization）的原料稱之為單體（monomer），是低分子量化合物。單體，在經過聚合反應之後形成結構單元，結構單元以化學鍵（chemical bond）連結為聚合物。表 1-1 列出了若干商業生產聚合物的單體及其結構單元。



表 1-1 單體、聚合物及其重複或結構單元

序號	單體名稱	單體結構	聚合物名稱	結構單元
1	乙烯, ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	聚乙烯, PE	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$
2	丙烯, propylene	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚丙烯, PP	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$
3	異丁烯, i-butylene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚異丁烯, polyiso-butylene	$\text{-(CH}_2\text{-C)}_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$
4	丁二烯, butadiene	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	聚丁二烯, PB	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{CH)}_n$
5	異戊二烯, isoprene	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	聚異戊二烯, polyisoprene	$\text{-(CH}_2\text{-C-CH}_2\text{CH}_2)_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}$
6	苯乙烯, styrene SM	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	聚苯乙烯, PS	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
7	丙烯腈, acrylonitrile	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH} \end{array}$	聚丙烯腈, PAN	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{CN} \end{array}$
8	醋酸乙烯酯, vinylacetate	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OOCCH}_3 \end{array}$	聚醋酸乙烯酯, PVAC	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{OOCCH}_3 \end{array}$
9	氯乙烯, VCM, Vinyl chloride	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	聚氯乙烯, PVC	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array}$
10	四氟乙烯, ethylene tetra-fluoride	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	聚四氟乙烯, Teflon	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n$