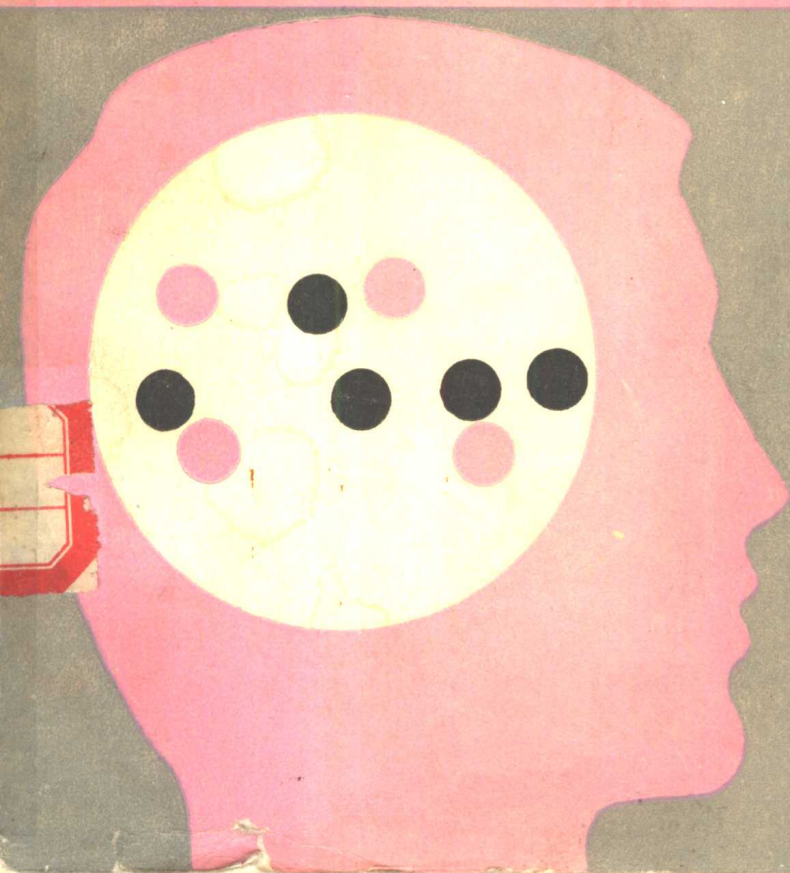


聚 合 体 学

高分子化学

杜逸虹 著

三 民 书 局



聚 合 體 學

(高分子化學)

杜 逸 虹 著

三 民 書 局 印 行

序

聚合體是重要而獨特的材料。生物聚合體是人體和食物的重要成分。最早被使用的工程材料之一——木材——幾乎全部是聚合體。本書所討論的合成聚合體已在人類日常生活中佔有極重要的地位。聚合體的主要用途包括塑膠、纖維、橡膠、塗料及黏着劑。今日聚合體工業界製造成千成萬的聚合體產品，並僱用一半以上的化學學者和化學工程學學者。

聚合體是由無數重複性構造單位以共價鍵連結而成的巨大分子。因此，日本及我國化學界常以「高分子」稱呼聚合體。然而，嚴格來講，高分子未必是聚合體，雖然大多數高分子屬於聚合體。凡是分子量為 1,000 或更大的分子都可稱為高分子，但並非所有高分子都由重複性的構造單位所構成。此外，聚合體一詞除意指聚合體分子之外尚可能意指聚合體物料。高分子一詞則專指分子量很大的分子。我們可以說：「某公司生產聚合體。」却不能說：「某公司生產高分子。」因此，以「高分子」一詞代替「聚合體」一詞不但不恰當，而且不方便。這就是本書以「聚合體學」為名的主要原因。

我寫本書的主要目的是要為我國大專或五專化工系、化學系及材料科學系學生提供一本基礎聚合體學教科書。當然我也考慮到服務於工業界或研究機構，有意獲得一般聚合體學概念的科技人員。因此，本書題材的取捨、深淺程度的選擇以及章節的安排均經過一番苦心。我在國立台灣大學的教學經驗和在英國固特異輪胎橡膠公司的聚合體研究經驗對本書的編輯確有很大的幫助。

本書的編輯注重一般聚合體學基本觀念的闡釋，特別強調聚合體的分子構造與其物理性質的關係及各類聚合體的合成方法。最後特加一章討論聚合體的加工與應用。相信工程人員和技術人員會對這章特別感到興趣。因為這是一本基本教科書，全書的討論力求淺近易讀，但仍保持一貫性與整體性。讀者將發現本書各章附加的例題與習題可幫助了解，並加深印象，千萬不可勿視。

我在編輯本書的過程中曾遭遇到兩大困難。聚合體是奇特而複雜的物料，當然它們所顯示的「行為」迥異於一般低分子量物質。早期研究聚合體的學者因對聚合體了解不深，他們所用的術語常不恰當或不一致。這些術語一直被沿用，等到缺點被發現時，它們已被廣泛使用，一時無法更正，或者根本就找不到更恰當的新術語。今日，每一著者對同一聚合體學名詞或術語所下的定義常常不盡相同。一般來講，每一著者對某一名詞所下的定義適用於大多數場合，但在少數場合可能不當。因此，我在編輯本書時盡量參考許多有關書籍及文獻，加上自己的判斷與分析，採用最嚴謹、最恰當的說法。另一困難是大多數聚合體學名詞缺乏統一的中文譯詞，或者根本還沒有中文譯詞。因為我國早期的聚合體工業，包括塑業、纖維及油漆等工業，多借助於日本技術。日譯聚合體學名詞通行於我國學術界和工業界。部份日譯名詞尚稱恰當，但許多日譯名詞不合我國語文的意義，直接引用易生誤解。因此本書所用聚合體學譯詞多半是經過再三推敲才成定案。但我個人的能力與經驗均屬有限，當然無法完全做到盡善盡美。為避免可能發生的誤解起見，我特別在書末附加英漢名詞對照以作為依據。同時希望各方專家暨諸位讀者隨時指教，以便改進。

最後我想借這個機會感謝固特異公司聚酯研究發展部同仁張泰明博士、Dr. D. C. Callander 和 Dr. J. D. Duddey。他們的建議和討論對本書的編輯有很大的幫助。又固特異研究圖書館提供許多寶貴的

資料，也在此一併致謝。

杜逸虹 謹識

一九七四年九月十八日

於 Akron, Ohio, U.S.A.

聚合體學 目錄

序

第一章 聚合體的基本定義與觀念

1-1	聚合體的構造單位與重複單位	3
1-2	聚合體分子的構造形式	5
1-3	官能數與聚合反應	7
1-4	聚合體與聚合反應機制的分類	11
1-5	共聚合體與共聚合反應	16
1-6	聚合體的分解	18
1-7	無機聚合體	18
1-8	樹脂	19

第二章 聚合體溶液

2-1	溶解程序	23
2-2	聚合體溶解性的一般定則	23
2-3	聚合體溶解的熱力學基礎	25
2-4	溶解性參數	27
2-5	聚合體稀溶液的性質	30
2-6	聚合體-聚合體-共同溶劑系	34
2-7	聚合體的濃溶液——塑劑的應用	35
2-8	氣體在聚合體物料內的滲透	36

第三章 聚合體的分子量分布與分子量測定

3-1	分子量分布與平均分子量	39
3-2	端基分析	43
3-3	依數性質的測定	44
3-4	光散射分析	50
3-5	超離心法	53
3-6	溶液黏度的測量	57
3-7	聚合體分子量分布的測定	63

第四章 聚合體鏈的剛柔性與聚合體的轉變現象

4-1	聚合體的轉變現象——玻璃轉變點與結晶熔點	71
4-2	玻璃轉變溫度與結晶熔點的測量	74
4-3	聚合體的鏈結——主要鏈結與次要鏈結	77
4-4	聚合體分子的組型	82
4-5	聚合體鏈的剛柔性	90
4-6	聚合體的結晶熔點	96
4-7	聚合體的玻璃轉變溫度	104
4-8	聚合體的次要轉變	109

第五章 聚合體立體異構現象與聚合體結晶

5-1	涉及不對稱碳原子的組態——乙烯系聚合體的立體異構現象	113
5-2	涉及碳-碳雙重鍵的組態——共軛二烯聚合體的立體異構現象	119
5-3	聚合體的固體狀態	123
5-4	決定聚合體平衡結晶度的因素	123

5-5	聚合體分子在固體中的組型	126
5-6	結晶性聚合體的形態學	129
5-7	球晶構造	133
5-8	結晶對聚合體性質的影響	134
5-9	聚合體結晶度的表示法	136
5-10	聚合體的結晶速率	136
5-11	定 向	138

第六章 聚合體的機械性質與流變學

6-1	聚合體的熱機械性質	142
6-2	膠橡彈性與彈性熱力學	145
6-3	純黏性流動	151
6-4	聚合體的熔融物和溶液的流動性質	154
6-5	溫度對聚合體流動性質的影響	155
6-6	分子量及壓力對聚合體流動性質的影響	158
6-7	黏彈性的機械模型	160
6-8	馬克思威爾元件	162
6-9	佛格脫元件	164
6-10	戴伯拉數	167
6-11	時間—溫度疊合原理	167
6-12	分子量與交連對應力緩和的影響	171
6-13	聚合體的機械性質	171
6-14	聚合體的性質與聚合體的應用	173

第七章 逐步聚合反應

7-1	逐步聚合反應統計學	181
-----	-----------	-----

7-2	數目平均聚合度與卡洛瑟斯方程式.....	186
7-3	控制分子量的方法.....	188
7-4	逐步反應聚合體的重量分率分布及各種平均分子量.....	189
7-5	多官能逐步聚合反應.....	192
7-6	逐步聚合反應動力學.....	195

第八章 自由根鏈鎖聚合反應

8-1	自由根鏈鎖聚合反應機構.....	201
8-2	自由根鏈鎖聚合反應動力學.....	205
8-3	禁制劑與阻礙劑.....	208
8-4	平均聚合度.....	209
8-5	瞬間聚合度與總平均聚合度.....	211
8-6	鏈鎖轉移.....	212
8-7	逐步聚合反應與自由根鏈鎖反應的比較.....	215

第九章 非自由根鏈鎖聚合反應

9-1	陽離子聚合反應.....	220
9-2	陰離子聚合反應.....	223
9-3	配位聚合反應.....	229
9-4	開環聚合反應.....	231

第十章 共聚合反應

10-1	共聚合反應動力學.....	235
10-2	共聚合體的瞬間組成.....	237
10-3	組成隨轉化率的變化.....	240
10-4	獲得均勻共聚合體組成的方法.....	244

10-5	單體反應性比的決定與 $Q-e$ 法	246
10-6	逐步共聚合反應	247
10-7	段式與接枝式共聚合體	248

第十一章 聚合體製造法

11-1	總體聚合反應	253
11-2	溶液聚合法	257
11-3	懸浮聚合法	258
11-4	乳化聚合法	261

第十二章 聚合體技藝

12-1	塑膠	271
12-2	塑膠配料	272
12-3	壓出	275
12-4	模製	278
12-5	吹製	283
12-6	壓延	284
12-7	鑄造	285
12-8	被覆	286
12-9	膠板(或膠片)塑造	288
12-10	積層	289
12-11	纖維	290
12-12	抽絲	293
12-13	橡膠	296
12-14	塗料	302
12-15	黏着劑	305

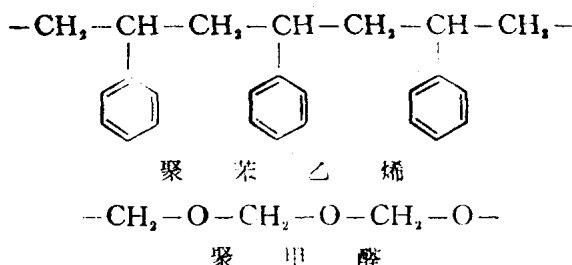
第一章 聚合體的基本定義與觀念

聚合體 (*polymer*) 是由許多重複性、小而簡單的化學單位 (*chemical unit*) 以共價鍵結合而成的高分子量物質。具有實用價值的聚合體的分子量介於 10^3 與 10^6 之間。聚合體可能是自然產生的，也可能是藉化學方法合成的。此等聚合體包括日常生活中極其平常，而且不可缺少的許多物質，舉凡衣、食、住、行無不涉及聚合體。織布所用的絕大部份纖維（例如棉、毛、絲、耐龍及聚酯絲等）是聚合體；大部份養份如蛋白質與澱粉等也是聚合體。由聚合體所形成的塑膠 (*plastic*) 可用來製造建築材料、家具以及許多種日用品。製造輪胎所用的橡膠是聚合體，而且最近已有許多種強力塑膠被用於製造車身與船體。雖然人類對聚合體的了解是近數十年來的事，目前聚合體科學與聚合體工業已有高度的發展。

自從有人類以來，自然產生的聚合體已被廣泛應用。天然樹脂 (*resin*) 與橡膠已被使用數千年。約在一世紀以前化學家開始認天然聚合體的獨特性質。他們創造「膠體」(*colloid*) 一詞以示聚合體之不同於一般以結晶形式存在的簡單物質。膠體的觀念後來被推廣而導至「膠體狀態」的觀念。當時化學家認為高分子化合物如橡膠、纖維素、蛋白質及樹脂等是小分子藉締合力或其他未知的力結合而成的膠態聚集物 (*colloidal aggregate*)。

1871 年首次有人認為此等自然發生的物質是聚合體物質 [1]。但此一觀念由於當時無法分離純高分子物質並決定其分子式而不被接受。其後數十年間高分子物質的研究遭遇種種困難，因而導致許多混亂不清的爭論。

史多丁格 (Staudinger) [2] 於 1920 年倡議聚苯乙烯 (poly-styrene) 與聚甲醛 (polyoxymethylene) 的長鏈式 (long chain formulas):



他認為聚合體係由小原子團或較小的分子斷片藉共價鍵 (covalent bonds) 結合而成的高分子量化合物。聚合體的觀念於是建立。由於此一新創見他於 1953 年獲得諾貝爾獎金。然而，甚至在他對聚合體性質的廣泛研究與多方說明之後，他的觀念仍未被普遍接受。其後十年間麥耳 (Meyer) 與馬克 (Mark) 以 X 射線研究聚合體的構造，更進一步為聚合體學說提供有力的支持。

卡洛瑟斯 (Carothers) 於 1929 年 [3] 開始做一連串的聚合體研究。他藉已知的有機反應製取聚合體分子，並說明聚合體分子量對其物理性質的影響。他的研究成果有效地消除聚合體新理論的最後阻力，並打開合成聚合體之門。自此至今四十餘年間聚合體化學與聚合體工業已有神速的發展。

第二次世界大戰期間，美國化學工業被迫發展並改良合成聚合體。德國首先生產合成橡膠，美國也不得不跟進。戰爭的刺激對聚合體化學工業的進步貢獻不小。

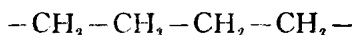
戰後由於消費品需求的大量增加，聚合體化學與聚合反應的大規模而有系統的研究於是開始。聚合體學界不斷有新發現。今日仍有若干新的基本聚合反應被發現；然而大多數應用於生產聚合體的反應早

已爲人所知。

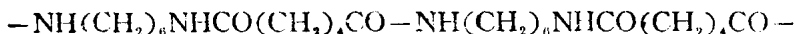
聚合體的主要應用可分爲五大方面：(1) 塑膠 (*plastic*)、(2) 橡膠 (*rubber*) 或彈體 (*elastomer*)、(3) 纖維 (*fiber*)、(4) 塗料 (*paint*) 及 (5) 黏着劑 (*adhesives*)。聚合體的構造與其性質決定其應用。我們將在本書討論聚合體的構造與性質、聚合反應動力學及聚合體的應用與加工。

1-1 聚合體的構造單位與重複單位 (*Structural Unit and Repeating Unit of Polymers*)

描述聚合體物質時習慣上須提及其構造單位 (*structural units*)。此等構造單位爲具有二價或更多價的原子團或分子斷片 (*molecular fragment*)。重複於整個聚合體鏈的原子團或分子斷片稱爲重複單位 (*repeating units*)。重複單位由一個或更多個構造單位組成。構造單位在聚合體分子中以共價鍵互相連結。同理，重複單位亦復如此。例如聚乙烯 (*polyethylene*) 的構造單位與重複單位均爲 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；聚己烯己二酸醯胺 [*poly (hexamethylene adipamide)*] [即耐龍 66 (*nylon 66*)] 的構造單位爲 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 與 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ ，重複單位爲 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 。

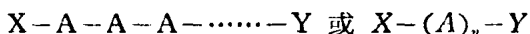


聚 乙 烯

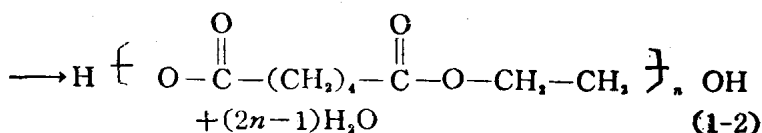
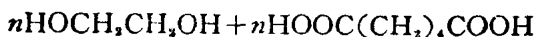


聚己烯己二酸醯胺

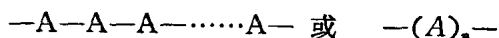
若以 A 代表一線型聚合體 (*linear polymer*) 的重複單位，則此聚合體的分子式爲



X與Y爲位於聚合體鏈兩端的端基 (*end groups*), 僅具有一價, 兩者可能相同, 亦可能不同; n 爲一聚合體鏈中的重複單位數目, 稱爲聚合度 DP (*degree of polymerization*)。例如聚合反應 (1-1) 與 (1-2) 的生成物聚合體的端基分別爲 H— 和 Cl— 與 H— 和 —OH。



一般所謂聚合體係指高分子量聚合體或簡稱高聚合體 (*high polymer*)。聚合度 DP 小的聚合體特稱爲低聚合體 (*oligomer*)。至於聚合度應小到何種程度才能稱爲低聚合體則無嚴格的限制。因爲一般具有實用價值的聚合體的聚合度相當大 (例如大於 50), 又因爲聚合體的端基常視所使用的引發劑 (*initiator*) 及反應情況而異, 爲簡便計, 寫聚合體分子式時常忽略端基:



取聚合體的分子量等於其重複單位的式量乘聚合度, 所得結果誤差甚小。

形成聚合體構造單位的物質稱爲單體 (*monomer*)。單體亦即製造聚合體的開始物質。例如聚乙烯的單體爲乙烯, 聚己二酸乙酯 [*poly (ethylene adipate)*] 的單體爲乙二醇 (*ethylene glycol*) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 與己二酸 (*adipic acid*) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 。單體單位 (*monomer unit*) 一詞也常被使用, 單體單位可能意指單體, 也可能意指單體反應後在聚合體鏈中的剩餘物 (亦即構造單位)。若干

聚合體的重複單位、構造單位及單體列於表 1-1。

表 1-1 若干聚合體的重複單位、構造單位及單體

重複單位	構造單位	單體
聚乙烯 (Polyethylene)		
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
聚異戊二烯 (Polyisoprene)		
$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2-$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
聚己烯己二酸醯胺 [Poly(hexamethylene adipamide)]		
$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\times(\text{CH}_2)_4\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 與 $-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\times(\text{CH}_2)_4\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 與 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
聚對-酞酸乙烯酯 [Poly(ethylene terephthalate)]		
$-\text{OC}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\times}}\text{C}_6\text{H}_4\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CO}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{OC}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}_6\text{H}_4}}\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CO}}}-$ 與 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ 與 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

1-2 聚合體分子的構造形式 (Structural Types of Polymers Molecules)

聚合體依其分子構造形式可分為線型聚合體、分支聚合體及交連聚合體三種。茲分述於次。

(1) 線型聚合體 (Linear polymers)

若構造單位互相連結成單線形式，如圖 1-1(a) 所示，則聚合體分子為線型的，而此聚合體稱為線型聚合體。應注意線型聚合體分子鏈不一定為直線型，其鏈亦可彎曲。表 1-1 所列各聚合體均為線型聚合體。線型聚合體的所有構造單位均具有二價，當然其兩鏈端單位 (*chain end units*) 僅具有一價。

(2) 分支聚合體 (*Branched polymers*)

若聚合體分子主鏈附有側鏈 (*side chain*) (或支鏈)，如圖 1-1(b) 所示，則此聚合體分子為分支的或非線型的 (*nonlinear*)，而此聚合體稱為分支或非線型聚合體。發生支鏈的構造單位須具有三價，其他構造單位具有二價。

(3) 交連聚合體 (*Crosslinked polymers*)

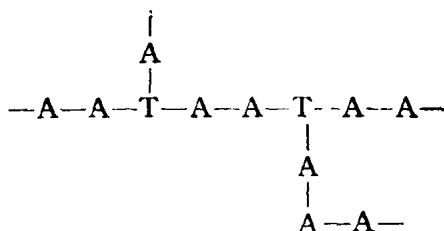
若聚合體構造單位互相連結成網狀的形式，則其分子具有網狀構造 (*network structure*)，而此聚合體稱為交連聚合體。交連聚合體分子中至少須含有一種三價或更多價的構造單位。圖 1-1(c) 所示交連聚合體的構造為平面網狀者，但它亦可能為立體者，故交連聚合體有時亦稱為立體聚合體 (*space polymers*)。

分支聚合體的性質介於線型與交連聚合體之間。分支程度小時較接近線型聚合體，但當分支情形變為複雜時則較接近交連聚合體。

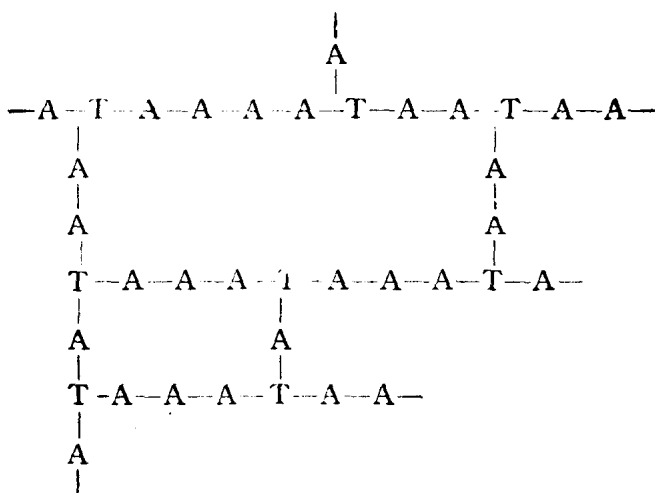
線型聚合體通常可溶解於某種溶劑中，交連聚合體的最後產品除少數例外，並不溶解於溶劑中。線型聚合體在充分高的溫度下可軟化並熔解成高黏度的液體，故可經一多孔模壓出 (*extrude*) 或模製 (*mold*) 成各種用具。此類聚合體稱為熱塑性聚合體 (*thermoplastic polymer*)。交連聚合體加熱並不軟化或溶解。若繼續加熱，此種聚合體可能焦化或汽化。因此常在模中合成交連聚合體，或在聚合體交連程度不大而尚可流動或熔解時將其置於模中，繼續加熱使之繼續交連而硬化。此種聚合體稱為熱硬化聚合體 (*thermosetting polymer*)。



(a) 線型聚合體



(b) 分支聚合體



(c) 交連聚合體

圖 1-1 線型、分支及交連聚合體的表示圖

1-3 官能數與聚合反應 (*Functionality and Polymerization*)

如前所述，合成聚合體的方法是令一大數目的單體單位 (*mono-*