

世界名著

聚合物材料學

Polymer Science
and Materials

原著者：A V. Tobolsky
H F. Mark

譯述者：李敏達 陳伯寬
何瑞莊

國家科學委員會 補助
國立編譯館 出版

科技圖書股份有限公司印行

聚合物材料學

Polymer Science
and Materials

原著者

江苏工业学院图书馆

H F Mark

譯述者

：李敏達

陳伯寬

科技圖書股份有限公司印行

本書由普靈斯登大學 A V. Tobolsky
教授與布洛克林理工學院 H F. Mark
教授合編。分章執筆者計十二人，均為
一時之選，故該書評價極高。國立編譯
館委請台灣大學化工系教授李敏達、陳
伯寬及何瑞莊等三位合力譯成，文筆信
達，自在不言中。承交由本公司出版，
深引為榮，特介紹如上。

本公司經新聞局核准登記
登記證局版台業字第1123號

書名：聚合物材料學
譯述者：李敏達 陳伯寬 何瑞莊
出版者：國立編譯館
補助機關：國家科學委員會
發行人：趙國華
發行者：科技圖書股份有限公司
台北市重慶南路一段49號之一
電話：3118308 94
郵政劃撥帳號：0097-3

六十七年二月初版
七十四年一月三版

特價新台幣

目 錄

第一章 聚合物分子

1 線性聚合物分子	1
2 官能性能的概念	5
3 聚合物的立體特異性	6
4 聚合物的規則性	8
5 聚合物的溶液	8
6 固態聚合物	9
參考文獻	10

第二章 分子量與分子量分佈

1 平均分子量的概念	12
2 平均分子量的測定	13
3 光散射法	20
4 超離心法	35
5 分子量分佈	37
參考文獻	39

第三章 聚合物分子的構形

1 線性巨分子的無規則線圈式模型	46
2 化學鍵周圍的阻礙轉動	57
3 實際巨分子鍵中的鄰接互應作用	59
4 排除容積效應(長距互應作用)	61
參考文獻	65

第四章 聚合物溶液的熱力學

聚合物材料學

1	熱力學函數	67
2	理想溶液	70
3	非理想溶液	71
4	混合熱	72
5	稀釋自由能	75
6	溶解度與膨脹	76
7	圈形、棒形、球形與橢圓形體	78
8	廣義化溶解度參數	80
9	螺形 - 圈形轉換	81
	參考文獻	82

第五章 聚合物溶液的流體動力學

1	簡單液體的黏度	83
2	液體黏度的溫度依附性	84
3	聚合物溶液的黏度	86
4	極限黏度與分子量的關係	87
5	聚合物溶液的黏度	90
6	簡單液體中的擴散	90
7	沉降速度	93
	參考文獻	94

第六章 相轉變與玻璃化

1	分子固體中的熱運動與相轉變	96
2	在轉變點的容積膨脹	98
3	熔化熵與熔化焓熱含量	100
4	固體 - 至 - 固體轉變的熵變化與焓變化	105
5	轉變點的熱力學關係	106
6	玻璃轉變	107
7	在 T_g 時的 PVT 性質變化	108
8	分子結構於 T_g 的影響	112

9	T_g 是混合物的法則	118
10	測定 T_g 的實驗技術	119
	參考文獻	121

第七章 介晶狀態：液晶與塑晶

1	介晶現象	123
2	液晶的結構	131
3	液晶化合物的化學構成	136
4	多介晶性與離液介晶性	139
5	物理性質	141
6	生物學系統中的液晶	147
7	聚合液晶	150
8	液晶的實際用途	156
	參考文獻	157

第八章 聚合物的結晶度

1	X-射線繞射	161
2	顯微術	166
3	比容	174
4	電磁輻射互應作用	176
5	結晶熱力學	179
6	結晶動力學	182
7	晶形聚合物的定向	184
	參考文獻	186

第九章 橡膠彈性

1	應力和應變的概念	189
2	理想氣體與晶體的狀態方程式	192
3	似橡膠的習性	194
4	單鍵的狀態方程式	197

聚合物材料學

5	網狀結構物狀態方程式	198
6	網狀結構物的拓撲學	200
7	熱彈性	202
	參考文獻	204

第十章 聚合物的黏彈性質

1	線性非晶形聚合物的模數 - 溫度曲線	207
2	非晶形聚合物的轉變區域	212
3	結晶性與交連	214
4	混合、接枝及團連	217
5	Tan δ 的計算	219
6	應力鬆弛	222
7	潛變	224
8	分子模型	225
9	化學的應力鬆弛	227
	參考文獻	229

第十一章 聚合物的強度

1	聚合物的機械性質	231
2	聚合物內的內聚力	233
3	非晶形熱塑性塑膠的通論	237
4	分子及與超分子結構的狀況	241
	參考文獻	246

第十二章 聚合物中的擴散作用

1	基本概念	249
2	氣體透過係數的測定	255
3	氣體擴散係數與氣體溶解度的測定	257
4	與聚合物形態學的關係	257
5	非晶形聚合物中氣體溶解度的估計	258

6	聚合物的滲透係數、擴散與溶解度等性質	259
7	選擇透過性	263
8	高度分離用聚合物膜	265
9	多段擴散串級	266
10	水的淡化	268
11	生物學上的應用	271
12	利用擴散作用的已達商用數量之氫之純化	272
13	超過濾	273
	參考文獻	273

第十三章 橡膠科學

1	加工與硫化	275
2	變形	286
3	強度	292
4	耐久性	298
5	結論	302
	參考文獻	303

第十四章 塑膠科學

1	熱塑性塑膠	307
2	熱固性塑膠	333
3	複合材料	337
4	應用	346
	參考文獻	348

第十五章 纖維科學

1	天然與人造纖維的生產	351
2	幾何特性	354
3	機械性質	356
4	纖維的結構	358

聚合物材料學

5	定向與抽製	362
6	收縮與韌化	364
7	絲般綫彈性纖維	365
8	染色	367
9	棉纖維的成長與形態學	368
10	纖維素纖維的交連	372
11	角質素纖維的形態學	375
	參考文獻	379

第十六章 平衡聚合作用

1	統計熱力學理論	383
2	二常數理論	384
3	己內醯胺的平衡聚合	386
4	硫的平衡聚合	387
5	平衡共聚合	391
	參考文獻	392

附錄 中英名詞對照索引

第一章 聚合物分子

撰寫者 H. Mark and A. V. Tobolsky

1. 線形聚合物分子
2. 官能性的概念
3. 聚合物的立體特異性
4. 聚合物的規則性
5. 聚合物溶液
6. 固態聚合物

1. 線性聚合物分子

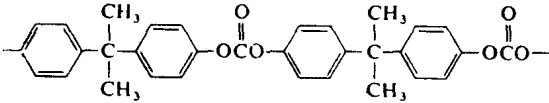
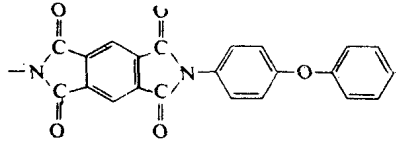
聚合物科學的基本觀念為直鏈分子的概念，主鏈中的原子團由第一價力所連結，包括離子鍵結 (ionic bonding) 與金屬鍵結 (metallic bonding)，但大多數屬於共價型 (covalent type)。表 1 所列為幾種例子。

在十九世紀後半期以前，“分子結構”或分子的“構造”一詞尚無實質的意義。以往的化學家通常均根據已分析或已合成的化學組成，寫出化學計量式以確立分子的結構，並且儘可能完全描述其特性，如顏色、結晶性、比重、折射率、熔點、沸點、溶解度及其他的化學特性等。

約 100 年以前，分子結構的確定在化學刊物上蔚成了一種重要且時尚的風氣。特別是 Kekulé 認為碳原子可與氫、氧或氮等原子連結以後，在新的發展上擔任了重要的角色。爾後，Kekulé 又將閉環加入於開鏈的概念，並詳盡地解釋脂肪族與芳香族化學在基本上的差異。在這段期間內，所有幾何分子式均用於說明一般小分子的結構與行為，然在 1877 年 Kekulé

2 聚合物材料學

表 1 線形聚合物分子的實例

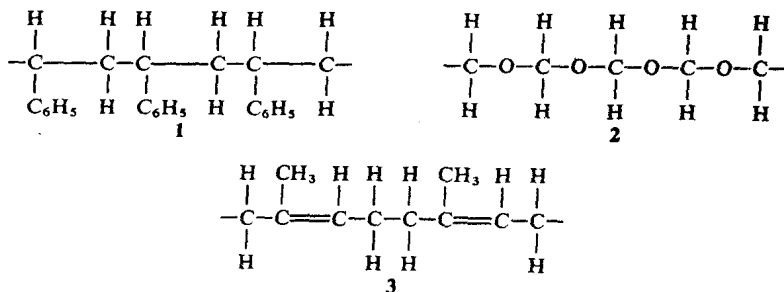
聚合物	結構式
聚亞甲基 (高密度聚乙烯)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
順排聚丙烯	$\begin{array}{ccccccccccc} -\text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}- \\ & & & & & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$
亂排聚丙烯	$\begin{array}{ccccccccccc} -\text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}- \\ & & & & & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 \end{array}$
乙烯-丙烯 共聚物	$\begin{array}{ccccccccccc} -\text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}- \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & & & \text{CH}_3 \end{array}$
亂排聚苯乙烯	$\begin{array}{ccccccccccc} -\text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}- \\ & & & & & & & & & & & \\ & \text{C}_6\text{H}_5 & & & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
聚碳酸酯	
合成多肽	$\begin{array}{ccccccccccc} -\text{NH} & \text{CH} & \text{CONH} & \text{CH} & \text{CONH} & \text{CH} & \text{CONH} & \text{CH} & \text{CONH} & \text{CH} & \text{CO}- \\ & & & & & & & & & & \\ & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & \end{array}$
芳香族聚亞醯胺	

在其波恩大學校長的就職演說中提出如下的假說，即大部份與日常生活直接有關的有機物質，諸如蛋白質、澱粉、纖維素等可能含有甚長的分子鏈，而從此等特別的結構中可導出其特殊的性質。

從組成至結構，研討重點的轉移使任一化學家在其發表物中需要提出所研究物質的結構式。在整個世紀中，有機結構化學方面最偉大先驅者之

一爲 Emil Fischer，早在1893年，渠已有纖維素的結構爲多醣類 (polysaccharides) 的構想，並認爲可用葡萄糖的單體鏈表示。其後經有系統的研究，對於多肽 (polypeptide) 與天然蛋白質爲一長鏈結構此一明晰而有力的主張，已不存任何疑問。

自1920至1921年之間，出現三篇重要的論文，依據一段的概念，主張某種合成及自然化合物具有長鏈狀結構；並且特別指出，纖維素與其他結構相較具有交錯長鏈的特性。此等論文的第一篇乃由 Staudinger 所發表者，提出聚苯乙烯(1)，聚氧化亞甲基(2)，及橡膠(3)的分子可用如下的線形長鏈表示：



此等結構式至今仍被接受。

由 Freudenberg 所發表的第二篇論文，提出有關纖維素在分解過程中所生纖維雙糖 (cellobiose) 的新實驗數據，同時指出其最有效的數據與長鏈狀結構相一致。

在第三篇論文中，Polanyi 所得結論爲，天然纖維素纖維的 X - 射線繞射斑點與長配糖鏈 (long glucosidic chain) 或與含有二個葡萄糖酐單位 (glucose anhydride unit) 之環相吻合。

Meyer 與 Mark 根據此等有效的數據，以及更進一步從各種不同纖維素衍生物的 X - 射線圖與纖維素及其解變物的光活性所得事實，確定了目前仍爲人所接受的鏈狀結構與纖維素纖維的結晶 - 無定形 (非結晶) 特性。

1900年，Bamberger 與 Tschirner 從重氮甲烷 (diazomethane) 與 β -芳香脛基脛胺 (β -arylhydroxylamine) 的反應中獲得熔點 128°C 的白色粉

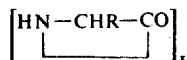
4 聚合物材料學

筆狀化合物，而一致認為可能屬於聚亞甲基 (polymethylene), $(CH_2)_n$ 。此為首先對聚碳化氫 (polyhydrocarbon) ——線形聚亞甲基——所作正確且簡單的陳述，其結構、性質與線性 1, 2- 聚乙烯相同。

Katz發現伸長橡膠具有類似纖維的 X - 射線圖。繼之，Hauser與Mark及Meyer與Mark等人對該圖加以定量的解析後，使 Staudinger所倡議的天然橡膠 (Hevea) 的鏈結構獲得有利的支持。

Fisher 多年致力於多肽與蛋白質的研究，雖然對於此等化合物的結構，並未作明確的主張，但却提出許多由氨基酸單體所構成的直線鏈，其特性與所有醯胺 (amides) 與肽相同，係藉正規的 $-CO-NH-$ 結合相連接者。

Fisher的一位協同研究人，Herman Leuchs，經由研究製備 α - 胺基酸 N - 羧酸酐 (α -amino acid N-carboxylic anhydrides)，在純合成多肽的方向上，採取大膽的步驟；在極高溫並在微濕狀態下，以二氧化碳通入其所認為“環狀單體 (cyclic monomer)”



的“聚合物”固態物中，如此，經由合成與分析等方法，對於線形巨分子或線形聚合物的構想始浮現了新的契機。

雖然對於許多重要的天然物質，如纖維素、橡膠、蛋白質與澱粉等，均先假設具有高聚合物或巨分子的特性，然後逐漸擴展，建立此種概念。然而仍有許多科學家不承認此種主張，而認為此等物質係由小構成單位藉異常的合成力或會合力聚集而成者，具有一種新而仍然未知的特性。

上面所研討的一切物質都屬於植物或動物等有生物的產品，此一事實引起一有吸引力且為正確的論證。為更了解此類物質的結構與性質，實有再探討並闡明此等問題的必要。然而正如科學史上所常發生者，此一帶有幻想的建議在有關巨分子理論更完整的實驗證明下逐漸消退。

有關巨大鏈狀分子的構想得以推展，歸功於幾個因素。其中之一為 X - 射線繞射法的迅速發展與改良，經一再研究，此法不特有助於長鏈的解

釋，且可更詳細說明巨分子中每一種扭結與扭曲。

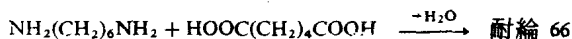
再一重大的進展爲，Svedberg氏超離心法 (ultracentrifuge) 的引入，扮演了決定性的角色，此爲第一種可直接且重複計算40,000至幾百萬範圍內的分子量之方法；同時滲透壓計的改進更提高此數據的精密度與可靠性。

另一重要的因素爲Carother與其協助研究人員的工作成果，其貢獻在長鏈的概念上達到突破性的境界。Carother 的努力從合成與鑑定而推展至基本的性質，同時着重於研究縮合聚合物與加成聚合物。經過仔細分析所得的結果，確定巨分子假說的正確性。同時由實驗的證明增強其論點。對Carother而言，所謂結合的假說與長鏈的理論等論爭已成過去，在科學與工業上獲得更大的成就。

此種基本概念成爲化學上新的一個部門以後，聚合物化學家們乃積極從事於更實際的工作，諸如：新單體的合成，以及總體 (bulk) 聚合，溶液聚合，懸浮聚合、乳化聚合等聚合反應機構的定量探討。利用統計熱力學的觀點鑑定巨分子在水溶液中的性質及固態中的性質等基本知識。此等工作的結果，對於橡膠、塑膠、纖維 (fibers)、塗料 (coatings) 與粘合劑等物質的性質得到基本的認識。

2. 官能性能的概念

Carothers 所應用的最基本且成功的概念爲等當量的雙官能單體，如 (hexamethylene diamine) 與己二酸 (adipic acid) 等，可迫使其完全反應而生成巨大分子量的綫形聚合物。



加入少量單官能物質，如硬脂酸 (stearic acid)，則生成低分子量物質。加入少量之三官能基物質或高級胺類 (amines) 或酸類時，可產生網狀結構。

綫形聚合物，即使具有甚高的分子量，通常也可溶於適當的溶劑耐綫 66 可溶於甲酸，而在高溫下則變成高黏度狀的液體，並且可擠壓或鑄造成形之。網狀聚合物不溶於任何分解性溶劑中，且具有無限大的黏度，須

6 聚合物材料學

在所需形狀的模型中合成之。

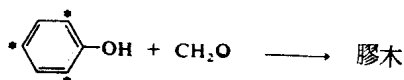
欲製造纖維，熔化聚合物必須從小洞（紡絲嘴）擠出或將聚合物溶液經過紡嘴壓入沉澱液中。利用此種方法，杜邦（Du Pont）公司首先完成由綫形聚合物製造合成有機纖維——耐綸。

綫性聚合物成形後，常加入少量交連（crosslinking），以產生鬆弛的三度網狀結構物。例如，天然橡膠在常溫常壓下加入 2% 硫或其他化合物後，在中等溫度與壓力下壓入輪胎模型中。然後在 140°C 下加熱約一小時。硫則在聚異戊二烯（polyisoprene）鏈的週圍能產生少許單硫或多硫的交連。此種經硫化後的物質（固特異，Goodyear）已轉成不溶性，在加壓加溫下亦不再有流動性。

聚乙烯膠帶受高能量照射，即放出氫原子而成交連結構；此新材料即使在高溫下也不熔化流動。

纖維素與聚對苯二甲酸二乙酯（polyethylene terephthalate）的混合纖維所織成的衣服如置於加熱爐中，可使纖維素行交連反應，（例如二氫甲脲（dimethylolurea）與纖維素的若干羥基反應）。由此可製成免熨衣服。

高度交連網狀結構物，可用多官能基單體製造之；例如膠木（bakelite）由酚與甲醛反應而製成。



上式中附有 * 記號的位置均能與甲醛反應，去除一分子水後形成亞甲基橋。此種三度網狀結構物需要極大量能量才能將之汽化，因此可用以製造人造衛星圓錐形頭部的防熱板。

3. 聚合物的立體特異性

1955年，Natta 完成了一項歷史上驚人的重大發現。

1920年間 Staudinger 在研究中所用的聚苯乙烯，係將苯乙烯， $\text{CH}_2=\text{CH}\phi$

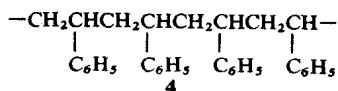
，與少量有機過氧化物加熱處理而製得者。此為藉自由基 (free radical) 的成長而進行的聚合反應。

1930年以後德國將利用此種方法所製成的聚苯乙烯發展成為商用塑膠，隨後美國亦逐漸加以採用。此種產物為一種透明堅硬的無定形玻璃狀聚合物，其 X - 射綫圖顯示並無晶體格子，而在室溫下易溶於苯中。

1935年左右，帝國化學工業公司 (Imperial Chemical Industries)，曾經在高溫高壓下，以微量的氧氣為觸媒，使乙烯聚合而製得聚乙烯。該聚合物大約每百個亞甲基單元中含有 2 個丁基與一個乙基側枝，其結晶度約為 50 %。

1950年代初期，齊格拉 (Ziegler) 發現由三烷基鋁 (aluminium trialkyls) 與鈦塩 (如四氯化物) 混合而成的“齊格拉觸媒”，在低溫低壓下能使乙烯行聚合反應。此種溫和聚合反應的機構雖尚未完全了解，但顯然與自由基型反應機構有所不同。所得產物幾乎完全為線形聚乙烯，不含側枝。其結晶度高達 90 % 以上，因此較帝國工業公司所製造者密度更高。吾人常將此等產物稱為低密度聚乙烯與高密度聚乙烯。

1955年 Natta 將齊格拉觸媒應用於苯乙烯的聚合反應。其結果震動了化學工業界，於是產生一新型線形聚合物。其性質在常溫下不再溶於苯中，而需用回流的氯苯始能溶解。新產品與自由基型聚合所得聚苯乙烯不相同，不再屬於非結晶形，而為結晶性聚合物。由 X - 射綫與其他方法的證明，Natta 推斷此種新的聚苯乙烯(4)屬於順排 (isotactic) 結構。



吾人可發現苯基在此結構中全部在「上」或全部在「下」，與此對比，自由基型聚合的聚苯乙烯中，苯基則或「上」或「下」隨意排列。

Natta 同時亦製造三種聚丙烯 (polypropylene)：順排，亂排 (atactic)、對排 (syndiotactic)。在對排聚合物中，甲基群作有規則的上下交錯排列，順排與對排聚丙烯兩者皆為晶體，而亂排則為非結晶的。晶形聚丙烯目前在塑膠與薄膜方面非常重要。

順排聚丙烯與順排聚苯乙烯由於在中心鏈原子周圍成對稱結構，因而

8 聚合物材料學

均不具光活性。然而經過不久，具有光活性的順排聚氧化丙烯與順排合成多肽亦被製造出來。

4. 聚合物的規則性

線性聚合物分子的規則性，可決定其在溶液中或固態（非溶解）中的空間排列。因此，順排聚丙烯在低於 175°C 下為部份結晶的固體，而在 175°C 以上則顯示非晶形結構。亂排聚丙烯無法獲得結晶態；在 -20°C 以上為一種“液態”[因屬高分子量之故，事實上為橡膠態 (rubbery)]，而低於 -20°C 則顯示“玻璃 (glassy)”態。不論液態，橡膠態抑或玻璃態，由於立體規則性而阻礙有序緊束 (ordered packing)，因而整個結構皆為非晶形。

合成聚合物通常由各種不同分子量的分子所組成，因而產生任意的成分。不規則結構亦可利用任意共聚作用 (random copolymerization) 形成之。因之，由等莫耳的乙烯與丙烯所得任意共聚物，在任何條件下均為非晶性。

一般言之，合成共聚物中構成單體多半成任意次序的排列。此點與天然蛋白質有顯著的區別，後者雖大約由 20 種不同的胺基酸 (amino acid) 單位所組成，各單位能依序排列，同時具有一定的分子量。基於此種原因，天然蛋白質具有非常有規則的摺疊結構。有時如絲 (silk)，角蛋白質 (keratin) 及其他纖維質蛋白質 (fibrous protein) 等蛋白質分子，亦以伸長棒狀的結構存在。在肌球蛋白 (myoglobin)、紅血球蛋白 (hemoglobin) 及大部份酵素蛋白質分子則摺疊成非常緊密而有規則的球狀結構。

5. 聚合物的溶液

非結晶線形聚合物，如聚苯乙烯等，一般均容易溶於適當的溶劑（此時可用苯、甲苯等）。聚乙烯等結晶性聚合物則須加熱至其熔點才能溶解於適當的溶劑中。在常溫下，亂排聚丙烯易溶於庚烷 (heptane) 中，而順排聚丙烯則須以回流的正庚烷 (n-heptane) 始能將之溶解。

在溶液中，多數合成線形聚合物由於在聚合物主鏈的鍵結附近作內部轉動（或阻礙），因而形成任意線圈 (random coil) 狀 (Kuhn ; Guth 與