

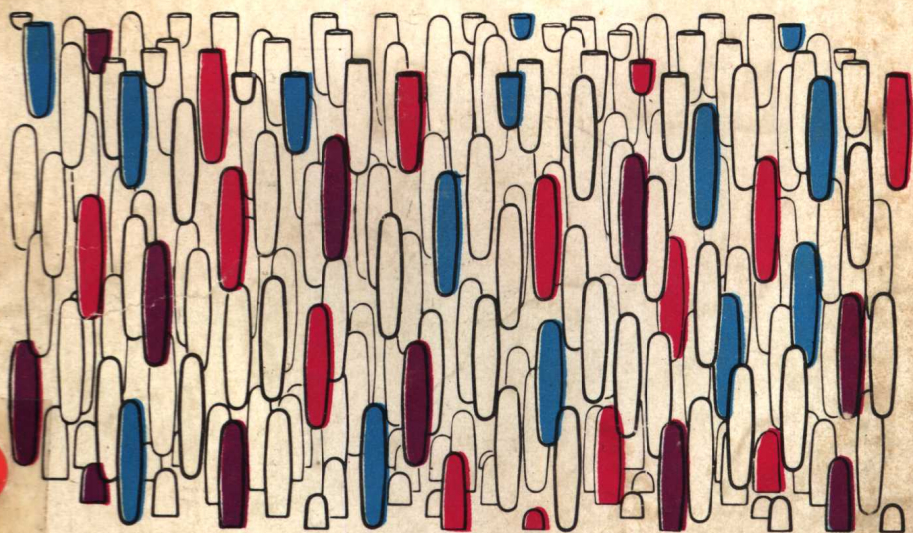
科技用書

聚合體科技与材料

董靜宇 鐘惠生 等合譯

POLYMER SCIENCE AND MATERIALS

EDITED BY
ARTHUR V. TOBOLSKY
AND HERMAN F MARK



大行出版社印行

科技用書

聚合體科技与材料

董靜宇 鐘惠生 等合譯

POLYMER SCIENCE AND MATERIALS

EDITED BY
ARTHUR V. TOBOLSKY
AND HERMAN F MARK

大行出版社印行



中華民國六十七年元月 日初版
書名：聚合體科技與材料
著作者：董靜宇・鐘惠生等合譯
發行人：裴 振 九
出版者：大 行 出 版 社
社址：台南市健康路133巷15弄9號
電話：2536855號
本社免費郵政劃撥帳號南字第32936號
本社登記證字號：行政院新聞局
局版台業字第0395號
總經銷：成大書局有限公司
台南市中正路43號
電話：820916號
特價：平 5.00 元 精 5.00 元
編號：H 011-001111
同業好友・敬請愛護

原 序

此書之編寫着重運用現代聚合學的基本觀念，闡明聚合材料的實際問題，可充作研習聚合科技的大專生或研究生的最佳入門書籍，也可供一般從事於化工聚合的工程師參考之用。

本書的主要二位編者在聚合物研究上總共已有七十五年經驗，盼此書能提供讀者生動整體之研究心得以及對於聚合材料之新見解。爲了集思廣益，編者特別邀請了十二位著名專家學者分別就其專精的範圍撰寫成十六章。本書各章雖獨立，合之則成一系統。期能激發起讀者的興趣，進而更廣泛的閱讀應用。

編者

亞瑟 托普斯基
(Arther Tobolsky)
赫曼 馬克
(Herman Mark)

紐約，新澤西州
普林斯頓大學
布羅克林工學院
一九七一年 四月十五日

譯 者 序

我們合力翻譯這本書的動機，是基於下述二種原因：

第一：原書有一個特色就是由十四位國際著名專家學者分別就其個人多年來在研究工作上的專門經驗撰寫成獨立的單元，再由二位主編合之成一系統。全文力求運用基本觀念，闡述實際的材料模型，並配合圖表，有條理的呈獻讀者。不論對化工廠聚合程序的從業人員，或是即將踏入化學工業的人都是很適當的參考資料，特別是對於化工系科在校同學更是一本有價值的讀物。

第二：近年來國內化工業突飛猛進，塑膠橡膠纖維工廠紛紛成立，市面上有關聚合科技的書實在太多，不是太着重於理論，就是太偏於實際製造方面。而原書之特色融會了理論和實際，包含甚廣，除了參考書籍，著名雜誌及文獻（每章均列有文獻參考）以外，並累積了集體在聚合工程上的實際經驗，還有最新穎的觀念，實為一本目前最佳的入門書籍。

原書內容豐富，在翻譯此書時，我們是以保存原意和易讀為原則，但譯者學識有限，雖經小心核校，錯誤之處，定所難免，尚祈先輩師長不吝指正。

董靜宇 鍾惠生

王景南 馬漢源

民國六十六年十二月於成大化工

目 錄

第一章 高分子	1
1. 線型高分子	1
2. 官能度的觀念	5
3. 高分子的立體性	7
4. 高分子規律性	8
5. 高分子聚合物溶液	9
6. 固態高分子聚合物	9
第二章 分子量與分子量分佈	13
1. 平均值的觀念	14
2. 平均值的測量	16
3. 光的散射法	25
4. 超離心法	43
5. 分子量分佈法	44
參考文獻	47
第三章 高分子的構造	49
1. 線型巨分子的不規則線圈模型	55
2. 以化學鍵為中心的有阻礙的旋轉	69
3. 鄰近實際巨分子鍵間的相互作用	72
4. 已佔容積效應（長區域內的交互作用）	74
參考文獻	79

第四章 高分子溶液熱力學 81

1. 熱力學函數.....	81
2. 理想溶液.....	85
3. 非理想混合熵.....	86
4. 混合熱.....	88
5. 稀釋自由能.....	92
6. 溶解度與溶脹.....	93
7. 旋管、棒條、球體、橢圓體.....	95
8. 廣義溶解度參考.....	97
9. 螺旋體——螺旋線圈間之轉換.....	99
參考文獻.....	100

第五章 高分子溶液和熔融體的流體力學 101

1. 液體的黏度.....	101
2. 液體的黏度和溫度的關係.....	103
3. 高分子溶液的黏度.....	
4. 真黏度和分子量之間的關係.....	106
5. 高分子熔融體的濃度.....	110
6. 液體之間的擴散.....	110
7. 沉降速度.....	113
參考文獻.....	114

第六章 相轉變和玻璃化作用 117

1. 分子固體的熱運動和相轉變.....	118
2. 轉變點的體積膨脹.....	119
3. 熔化時的焓 (enthalpy) 和熵 (entropy).....	123

4. 固態——固態轉變時熵和焓變化	128
5. 轉變點的熱力關係	129
6. 玻璃化作用 (Vitrification)	130
7. T_g 時 PVT 性質的變化	132
8. 分子結構對 T_g 的影響	136
9. T_g 的混合物規律	142
10. 決定 T_g 的實驗技巧	143
參考文獻	144

第七章 介晶狀態：液體結晶和塑體結晶 147

1. 介晶現象和狀態	147
2. 液體結晶的構造	156
3. 液體結晶化合物的化學構造	161
4. 聚介晶現象和感膠離子的介晶現象	165
5. 物理性質	167
6. 高分子聚合液晶	173
7. 液晶的實際應用	178
參考文獻	179

第八章 聚合物的結晶體 183

1. X 光的繞射	183
2. 顯微鏡法	188
3. 比 容	195
4. 電磁輻射作用	197
5. 結晶的熱力學	200
6. 結晶的動力學	203
7. 結晶聚合物的位向	206

參考文獻	208
------------	-----

第九章 橡膠彈性.....211

1. 應力和應變的觀念.....	212
2. 理想氣體和結晶體的狀態方程式.....	215
3. 橡膠狀物的性質.....	218
4. 孤立鏈的狀態方程式.....	221
5. 網狀結構的狀態方程式.....	224
6. 網狀結構的拓撲學.....	227
7. 熱彈性.....	229
參考文獻.....	232

第十章 高分子的黏彈性質.....235

1. 線性無定形高分子的模數對溫度曲線.....	235
2. 無定形高分子的轉變區域.....	240
3. 結晶度和交聯.....	242
4. 摻和、接枝和成塊.....	245
5. 正切角 δ 的量度.....	248
6. 應力鬆弛.....	250
7. 蠕 變.....	253
8. 分子模型.....	254
9. 化學應力鬆弛.....	256
參考文獻.....	258

第十一章 聚合物的強度.....259

1. 聚合物的機械性質.....	259
2. 聚合物的內聚力.....	261

3. 非結晶形熱塑性塑膠的一般性質	265
4. 分子和超分子結構的外觀	270
第十二章 聚合物中之擴散作用	275
1. 基本觀念	277
2. 氣體滲透性的量度	283
3. 氣體擴散係數和氣體溶解度的量度	284
4. 聚合物形態學	285
5. 無定形聚合物之溶解度估量	286
6. 聚合物之滲透、擴散與溶解現象之一般性質	287
7. 選擇滲透性	291
8. 高性能分解作用之聚合物薄膜	292
9. 多段擴散過程	293
10. 海水淡化	296
11. 生物學上的應用	296
12. 商業上藉擴散作用之氫之純化	298
13. 超濾作用	300
參考文獻	301
第十三章 橡膠科學	303
1. 加工和硫化	304
2. 變 形	317
3. 強 度	323
4. 耐 久 性	329
5. 結 論	333
參考文獻	334

第十四章 塑膠科學 337

1. 熱塑性塑膠 337
2. 熱固性塑膠 365
3. 併合物 371
4. 應 用 380
- 參考文獻 382

第十五章 纖維科學 283

1. 天然和人造纖維的製造 383
2. 幾何特性 386
3. 機械行爲 387
4. 纖維構造 390
5. 排列和收縮 393
6. 收縮和冷卻 395
7. 延展性彈性纖維 396
8. 染 色 397
9. 棉花纖維成長學和形態學 399
10. 纖維素纖維的交聯 403
11. 角質纖維的形態學 405
- 參考文獻 409

第十六章 平衡聚合反應 413

1. 統計熱力學原理 413
2. 兩常數原理 415
3. 己內醯胺之平衡聚合反應 416
4. 硫之平衡聚合反應 418
5. 平衡共聚反應 423
- 參考文獻 423

第一章 高分子

(*Polymer Molecules*)

H. Mark and A. V. Tobolsky

1. 線型高分子 (*The Linear Polymer Molecule*)
2. 官能度的觀念 (*The Concept of Functionality*)
3. 高分子的立體性 (*Stereospecificity of Polymers*)
4. 高分子規律性 (*Polymer Regularity*)
5. 高分子聚合物溶液 (*Polymers in Solution*) ...
6. 固態高分子聚合物 (*Polymers in the Solid State*)

1. 線型高分子 (*The Linear Polymer Molecule*)

高分子科學是建立在線型分子的概念上：這一個概念趨為主鏈上的分子，是由價鍵而結合在一起的，這些價鍵以共價鍵為主，亦包括離子鍵及金屬鍵。表一即是一些例子。

在 19 世紀中葉之前，分子的結構並未受到注意。化學家常以建立分子化學組成的化學式，及找尋它各種性質，如顏色、結晶、比重、折射率、沸點、熔點、溶解度和化學特性等為目的。約在一百年前，在科庫勒 (*Kekule*) 預測氫、氮、氧等原子都能連結在以碳鏈上之後，化學支配中有關化學結構的論文始見普遍，同時亦受到注重。科庫勒隨後又發展出封閉環的開鏈觀念，並用此一觀念去解釋脂肪族和芳香族化學性的不同，所有近代幾何上的型式都被

表一 線性高分子的例子

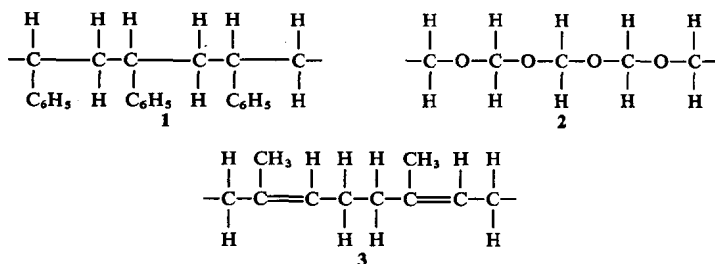
高分子	結構式
聚甲 烯 (高密度 PE)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
同態聚丙 烯	$\begin{array}{ccccccccccc} -\text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}- \\ & & & & & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$
雜懸聚丙 烯	$\begin{array}{ccccccccccc} -\text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}- \\ & & & & & & & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 \end{array}$
乙 烯-丙 烯 其 聚 合 物	$\begin{array}{ccccccccccc} -\text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH}- \\ & & & & & & & & & & & & \\ & & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 & & & & & \text{CH}_3 \end{array}$
雜懸聚苯乙 烯	$\begin{array}{ccccccccccc} -\text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}- \\ & & & & & & & & & & & \\ & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 & & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
聚碳酸 物	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{O} & & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ \text{C}_6\text{H}_4 & -\text{C} & -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 & -\text{C} & \text{C}_6\text{H}_4 \\ & & & & \\ \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 \end{array}$
合成多肥 物	$\begin{array}{ccccccccccc} -\text{NH} & \text{CH} & \text{CONH} & \text{CH} & \text{CONH} & \text{CH} & \text{CONH} & \text{CH} & \text{CONH} & \text{CH} & \text{CO}- \\ & & & & & & & & & & \\ & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & \end{array}$
芳 香 聚 胺	$\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ & & \\ \text{N} & \text{C}_6\text{H}_2 & \text{N} \\ & & \\ \text{C} & & \text{C} \\ & & \\ \text{O} & & \text{O} \end{array}$

應用來解釋一般小分子的結構和性質。科庫勒在 1877 年任波昂大學校長時，他發表了一篇影響廣泛的演說。在演說中，他提出大部份直接和生命有關的自然有機物；如蛋白質，澱粉和纖維素，都可能是由很長的鏈組成，並用其個別結構的不同而各具不同的性質。

由於研究的重心由組成改到結構，使化學家在論文中對物質結構的研究重於對組成的研究。在 19 與 20 世紀之間，艾密爾·費契

(Emil Fischer) 是對有機化學結構貢獻最多的一位。早在 1893 年，他就認為纖維素的結構為聚糖體 (Polysaccharide)，並推測其主鏈是以葡萄糖為單位而構成。他強調多肽物質 (Polypeptides) 和天然石油具有長鏈的結構，他日後的研究工作證明了這項說法。

1920 和 1921 年間有三篇論文提出了某些合成和天然化合物的長鏈結構式，並認為在與其他結構作比較時，纖維素應屬於長鏈的構造。三篇中最早的是史道汀格爾 (Staudinger) 的，他認為 (1) 聚苯乙烯 (Polystyrene, 即 PS)，(2) 聚氧化甲烯 (Polyoxymethylene)，(3) 橡膠 (Rubber) 等三項物質的線型結構應如下所示：



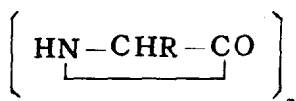
這些結構式迄今仍被接受。第二篇論文是佛魯登柏 (Freudenberg) 所發表的，文中提出由纖維素分解 (degradation) 產生纖維二糖 (cellobiose) 的新實驗數據，並說明所得數據與長鏈結構的說法是一致的。普拉尼 (Polanyi) 在第三篇論文結論說：天然纖維絲的 X 光線繞射結果，可以由長配糖鏈 (glucosidic chain) 及由兩個葡萄糖酐 (glucose anhydride) 單位組成的環狀結構來解釋。

美爾 (Meyer) 和馬克 (Mark) 收集了有關纖維素的實驗數據、X 光光譜、及光學性質，使纖維素的鏈狀結構與其結晶不定形

4 聚合體科技和材料

特性被接受。1900 年班柏格 (Bamberger) 和特奈 (Tschirner) 以重氮甲烷 (diazomethane) 與 α -芳香基-脛胺 (α -aryl-hydroxyamine) 作用得到一種熔點為 128°C 的白色粉末，他們認為這就是聚甲烯 (Polymethylene)。這是有關聚碳氫化合物的第一個正確式子和敘述——線性聚甲烯，它和線性 1, 2-聚乙烯 (1, 2-Polyethylene) 有相同的結構和性質。

天然橡膠的鏈狀結構，是卡茲 (Katz) 將橡膠延伸而得到和纖維絲相似的 X 光圖樣中發現；在豪瑟 (Hauser)、馬克、美爾等人對此圖樣分析後得到具體的證實。費茲研究多肽和蛋白質多年，除了由許多氨基酸基 (amino acid unit) 連結而成的線性長鏈物特性外，他從未提出任何有關這些物質的結構想法；其實，所有的醯氨類 (amides) 和縮氨酸 (或叫肽, Peptides) 都是以 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 連結的。赫門·留契 (Herman Leuchs) 是費茲的伙伴，曾藉備製和研究 α -氨酸、N-羧酐 (N-Carboxylic anhydrides) 的時候，對真的合成多肽類做大胆嘗試，在高溫及水的存在下，將上述的酸酐物分解並放出二氧化碳，生成了他們認為是環狀物單體 (monomer) 的固體：



於是，藉分析和合成，線性巨大分子與線性高分子的觀念蓬勃顯現出來。

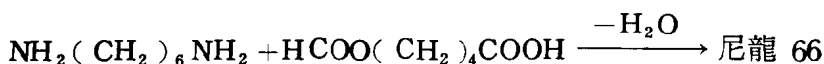
雖然，最重要的天然物質——纖維素、橡膠、蛋白質、澱粉——被假設具有高分子特性，且愈來愈被採信。仍有許多科學家寧可認為這些物質是藉凝集 (aggregation) 或連結 (association) 作用而使各小單位物質相互吸引在一起的。逐漸有許多實驗在使得有關巨大、鏈狀形分子觀念的進展：例如 X 射線繞射法的進步和改良

，不只助益長鏈觀念的建立，還能詳述巨大分子的每一扭結（Kink）和扭曲（twist）細節；再者，史維柏格（Svedberg）超離心的實驗也扮演一決定性的角色，因為它能直接量度四萬到幾百萬的分子量；而改進的滲透計（osmometer）更增加這些數據的成果和正確性。在其中，卡洛瑟（Carothers）和他伙伴的工作對長鏈觀念的基本突破可能最具貢獻：他們從合成及特性化推廣到基本性質，包括縮合（condensation）及加成（addition）聚合物的重點。他們小心分析並導出巨大分子假說是正確的結論，他們所有的實驗也增強了他們的信心。對他們而言，連結作用（association）的假說已經過去了，以長鏈理論為基礎的科學和工業成果說明了一切。

在這種長鏈線型分子的新化學觀念被確定之後，高分子化學家即可將此一觀念應用於有益和實際的工作上：諸如新單體的合成，bulk、溶液（solution）、懸浮（suspension）、乳化（emulsion）聚合程序機構的研究，統計熱力學上溶液中巨大分子的特性化，固體的基本原理等，由此我們才明白橡膠、塑膠、纖維、塗料和黏著劑的性質。

2. 官能度的觀念（*The concept of functionality*）

卡洛瑟所用最基本、最成功的概念是雙官能基單體（bifunctional monomer）的當量（equivalent amount），例如己二胺-〔1,6〕（hexamethylene diamine）和己二酸（adipic acid）若能反應到完成階段，可生成很高分子量的線性高分子：



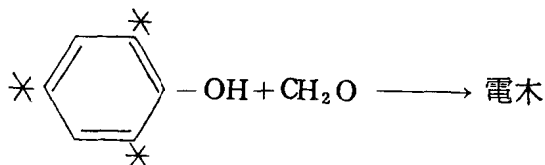
單官能物質的加成作用，像硬脂酸（stearic acid）可生成較低分

子量物質；三官能物質或較高的氨或酸類可生成網狀結構物。

線性高分子，甚或分子量更高的，經常可以溶於適當溶劑（例如甲酸對尼龍）；網狀高分子不溶於任何非分解性（nondegrading）溶劑中；更進一步，在充分高溫時，線性高分子會變成高黏度的液體，並且能擠出和模子形成；網狀高分子的黏度極大並且必須在定形的模子中成形。

欲產生纖維，須將熔融的高分子擠壓過噴絲嘴，或者將溶解的高分子壓經噴絲嘴進入一沉澱液體。就因為如此，合成的有概纖維都由線性高分子製造，例如杜邦公司（Du Pont Co.）的製造尼龍。

經常，在線性高分子成型後，引進小量的交聯劑（crosslinking）會產生較鬆的三度空間網路，例如，天然橡膠摻進2%的硫磺和其他化學劑，在適當溫壓下壓進輪胎模子，而後加熱至140°C約1小時，則硫磺在相鄰的聚異戊間二烯（Polyisoprene）鏈之間，產生單硫化物和多硫化物的交聯（Crosslinkage），於是，無論再對此硫化橡膠加熱或加壓均無法將它熔解。聚乙烯膠帶經高能輻射形成交聯，在高溫時也不再融解和流動。由各種纖維素和聚乙烯對苯二酸酯所製成的衣服，在加熱後纖維素會產生交聯反應，使衣服永遠免燙。用多官能單體可製造高交聯網路，例如電木（Bakelite）是由酚（phenol）和甲醛（formaldehyde）反應而形成的：



星號（*）位置與甲醛反應分裂出水及形成甲烯橋（methylene bridges）。要將此一三度空間網路“基聯”需要極大的能量，所以這項東西被拿來當熱障物體如人造衛星的圓錐頭。