

高分子加工與工程

(塑膠・纖維・橡膠之技術)

Polymer Processing and Engineering

(Plastics, Fiber and Rubber Technology)

(增補版)

林 建 中 著



文京圖書有限公司

高分子加工與工程

(塑膠・纖維・橡膠之技術)

Polymer Processing and Engineering

(Plastics, Fiber and Rubber Technology)

(增補版)

國立臺灣大學化學工程學系教授
德國慕尼黑工業大學博士

林建中著

by

Chen-Chong Lin, Dr. rer. nat.
Professor of Polymer Science
Department of Chemical Engineering
National Taiwan University.



文京圖書有限公司

First Published 1974
Second Edition 1977
Third Edition 1980



有著作權 不准翻印。

高分子加工與工程(增補版)精裝定價新台幣200元
(塑膠・纖維・橡膠之技術)

中華民國63年8月25日 初版 著作者：林 堃 中

中華民國66年7月20日 增補版 出版者：文京圖書有限公司

中華民國69年2月1日 增補2版 台北市萬大路170號

TEL: 3810576 郵政18007號

本公司登記證字號：行政院新聞局

局版台業字第0929號

發行人：陳 炳 煌

台北市萬大路170號之3

TEL: 3 8 1 0 5 7 6

..... 印刷者：東雅印製廠有限公司

本書著作權執照：台內著字第6775號 台北市西藏路528~530號

..... TEL: 3 8 1 4 8 8 6

自序

「高分子加工與工程」這本書，係繼敝著「高分子化學原理」而編述。如衆所知，今日高分子化學工業之發展，實賴於聚合反應理論之確立與加工技術之進步。前者本人在「高分子化學原理」有所解釋，後者則論列於本書中。從本人過去十年來教學之經驗，深信這兩本書如互相聯繫，並行研讀，將可獲得良好高分子科學之基礎。國外有關高分子加工工程之名著雖多，然而其內容適合於國內環境且能做爲大專教材者可謂稀少。這次編述本書係由過去講義所整理完成，一方面期望足供國內大專教學之用，一方面兼顧工廠技術人員在職進修之需。因此，本書極注重理論與實際之關係，對塑膠、纖維及橡膠之工藝均有所涉及。採用本書之教師，可依學生程度與教學時間取捨本書內容之部份，以收各級學校教學之效果。對從事教育工作者而言，科學智識與技術經驗之傳播及科學人才之造就爲唯一旨趣，本書之發刊倘能促進國內高分子科學研究之發展，誠本人最大之願望也。

本書與「高分子化學原理」同樣能受各方之支持與愛護，實無任盼望之至。惟由於個人菲學，兼之教學之餘編述本書，疏漏失誤之處在所難免，尚祈先進專家不吝指正是幸！

林 建 中 謹識

中華民國六十三年八月於台灣大學

基礎高分子科學

(Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials)

原著 J.M.G. COWIE：譯者 胡 德 博士

375 頁：印刷精美：精裝：定價新台幣200元

本書之原書是英國人 J.M.G.Cowie 著作之「Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials」由國立清華大學工業化學系教授胡德博士精心翻譯中文而成。本書是介紹高分子科學的好書，和台灣市上那些由美國著者所寫的教科書，不盡相同。本書對於基本概念有極清楚的介紹，也是一般研究或從事高分子科學工作應具備之知識。由目錄就可得知所包含之內容。因此，被清大、台大等其他各大專院校選用為教科書或參考書。

全 書 要 目

簡介 / 逐步成長聚合 / 自由基加成聚合 / 離子聚合反應 / 共聚合反應 / 高分子聚合物之立體化學 / 高分子聚合物之溶液 / 高分子的鑑定—莫耳質量 / 高分子的鑑定—鏈的大小及結構 / 結晶體 / 非晶形態 / 機械性質 / 彈性態 / 結構—性質之關係
附 錄 英中名詞對照索引表

目 錄

第一章	高分子結構與其物理性質	1
第一節	決定高分子性質之基本因素	1
第二節	大變形性質	2
第三節	轉移現象	5
第四節	高分子物質之分類	10
第二章	高分子之物理檢驗法	17
第一節	機械性質	17
第二節	熱學性質	24
第三節	光學性質	31
第四節	電氣性質	39
第五節	化學性質	44
第六節	各種主要檢驗項目與其單位	46
第三章	高分子流變學	55
第一節	聚合體之基本流變學舉動	55
第二節	高分子熔融體	56
第三節	粘度測定法	65
第四節	高分子固體	73
第五節	動態粘彈性	80

第四章	混合與摻合	93
第一節	總論	93
第二節	聚摻合體之理論與應用	97
第三節	混練裝置	103
第五章	塑膠工藝	109
第一節	鑄塑成型	116
第二節	擠壓	125
第三節	輾延加工	151
第四節	其他成型法	163
第六章	添加劑之理論與實際	167
第一節	總論	167
第二節	可塑劑	168
第三節	安定劑	181
第四節	潤滑劑	186
第五節	填充劑	187
第六節	抗靜電劑	188
第七節	顏料	191
第八節	其他添加劑	193
第九節	配合工程	198
第七章	複合材料及強化塑膠	201
第一節	複合材料之概念及效果	201

第二節	玻璃纖維強化塑膠·····	204
第三節	強化塑膠各種成型法·····	218
第八章	纖維工藝·····	223
第一節	織物及布帛性質·····	223
第二節	紡 絲·····	227
第九章	延伸與熱處理·····	241
第一節	紡絲時的分子定向·····	241
第二節	紡絲過程中之晶化·····	243
第三節	延 伸·····	245
第四節	熱處理·····	247
第十章	彈性體工藝·····	249
第一節	彈性體之物理性質和配合·····	249
第二節	加 硫·····	255
第三節	加 強·····	264
第十一章	橡膠彈性之理論與實際·····	269
第一節	高分子鏈形態·····	269
第二節	橡膠彈性·····	276
第三節	橡膠製品與製造程序·····	283

第十二章 聚氨基甲酸酯之工藝	291
第一節 PU 的歷史背景.....	291
第二節 PU 工業之發展.....	293
第三節 PU 工業原料製造程序.....	297
第四節 聚氨基甲酸酯之加工法.....	300
中英名詞對照索引表	305

第一章

高分子結構與其物理性質

(Polymer Structure and Physical Properties)

雖然本書中將經常提及高分子結構與其性質間的關係，這一章特別針對這個主題的一般性加以討論。第一節將決定高分子性質的幾個主要因素（即高分子結構上的特徵）加以分類，並在下面各節再分別說明各種結構上的特徵如何影響其物理性質。在最後一節將從應用觀點上，分析我們所要求的高分子諸性質。如此，高分子結構與物理性質間關係的較深了解，對加工為優良產品將有很大的幫助。

第一節 決定高分子性質之基本因素

(Basic Determination of Polymer Properties)

自從1920年代有關高分子理論被接受以來，高分子的諸特出性質（ unique properties ）（諸如橡膠的彈性及耐磨性，纖維的強度和韌度，薄膜的柔軟性及透明性等）咸認為基於其長鏈（ long chain ）的結構。長鏈的分子表示具有巨大的分子量，這種物質稱為高分子物質（ macromolecular substance, or high molecular substance ）。因之，大的分子量為決定高分子性質的最基本因素之一。

根據最近對結構與性質間關係的諸試驗，一般都將高分子的性質分為兩大類：(一)是大變形（ large deformation ）性質，(二)是小變形（ small deformation ）性質。大變形性質包括機械性質中的抗張應力（ tensile stress ）和熔融體（ melts ）的各種現象（如流動等）

。小變形性質包括電學或光學上的諸性質，機械性質中的剛性（stiffness）和降伏點（yield point）以及玻璃轉移（glass transition）等。

大變形性質多半由高分子的長鏈和各鏈的總體配位（gross configuration）所支配。能影響這類性質的要素包括分子量以及分子量分佈（molecular weight distribution），鏈分枝（chain branching），各類側鏈之取代（side chain substitution）及交聯（crosslinking）等等。另一方面，小變形性質與鏈原子（chain atoms）在短距離內的互相作用有關。從對稱性（symmetry）和立體效應（steric effect）的觀點而言，高分子的形成結晶對這小變形性質有重大影響，然這性質與鏈鍵（chain bond）的柔軟性（flexibility），極性基（polar groups）的數目和間隔（spacing）又有密切關連。如此，結晶性（crystallinity）顯然為決定高分子性質的另一重要基本因素。高分子的結晶性將由結晶度（degree of crystallinity），晶體之尺寸（size），晶體的數目（number of spherulites）及分子定向（orientation）所支配。然而高分子形成過程中的狀況，即加工的條件顯然也會影響這種因素。

另外，由於外來成份的加入，高分子的性質又會大大地改變。外加成份稱為添加劑（additives），包括塑化劑（plasticizers）及加強填充劑（reinforcing fillers）等，在下面將再有提及這些影響。

第二節 大變形性質

（Large Deformation Properties）

〔一〕 高分子熔融體之性質

- (a) 熔融黏度 (melt viscosity) : 高分子熔融體的黏度是重量平均分子量的函數 (參照第三章) 並受鏈分枝 (chain branchings) 的影響。在一定重量平均分子量下, 例如聚乙烯 (polyethylene) 和矽聚合體 (silicon polymers) 的熔融黏度隨長鏈分枝的增加而減少。反之, 在同樣情況下聚醋酸乙烯 (polyvinyl-acetate) 的熔融黏度却會增加。這種差別的主要原因在於分枝長度 (branch length) 之相異。用接枝聚合法 (graft polymerization) 使聚醋酸乙烯在一定分子量下產生分枝時, 如分枝長度比極限鏈長 (critical chain length) 短, 則熔融黏度因分枝的存在而減小。反之, 如分枝比極限鏈長為長, 熔融粘度因分枝的存在而增加。

因交聯作用 (crosslinking) 與分子量之大小有關, 故熔融黏度會因交聯作用而上昇。反之, 如加入低分子量物質 (如塑化劑) 於高分子物質內, 則其熔融黏度會隨平均分子量的降低而減少。

(b) 其他之熔融性質

像 polytetrafluorethylene 一類的高分子具有甚高的熔融黏度, 而其抗張強度 (tensile strength) 和熔融黏度一樣, 均隨分子量的增加而增加。其黏彈性或彈性性質則隨分子量或鏈分枝 (chain branching) 的增加而減少。

〔二〕 固態高分子之性質

許多高分子的性質包括抗張強度在內, 都可以下式代表之:

$$\text{性質 (property)} = a - \frac{b}{\overline{M}_n} \dots\dots\dots (1 - 1)$$

此處 a , b 為二常數, $\overline{M}_n$ 為數目平均分子量 (number average

molecular weight)。由這式可預測許多高分子物質的物理性質，尤其抗張強度會隨分子量的改變而變化。一混合物的抗張強度可由其各成分的抗張強度 (TS)_i 的重量平均值表示之，即如下式所示。

$$\overline{TS} = \sum_i \omega_i (TS)_i \dots\dots\dots (1-2)$$

此處 ω_i 為 i 成分的重量分率 (weight fraction)。假如一高分子能顯示一降伏點 (yield point) 並且在抗張破壞 (tensile failure) 之前，還能進行更大的伸長 (elongation) 時，則這種高分子的斷裂抗張強度 (ultimate tensile strength) 隨分子量的增加而增加。試驗結果顯示分枝聚乙烯 (即低密度聚乙烯) 的抗張強度與其結晶度無關，但線狀聚乙烯 (linear polyethylene) 具高密度，則有重大影響。在同樣分子量下線狀聚乙烯比分枝聚乙烯具有較高的抗張強度，兩種性質的不同是由於抗張伸長 (tensile elongation) 時晶體形態 (crystal morphology) 產生變化，對抗張力發生影響之故。一般剛性隨樹脂的密度而增加。

〔三〕 分子量分佈之影響

許多高分子的重量平均分子量 ($\overline{M}_w$) 之最大值，由於加工的需要上不能太大，必須加以限制。高分子的數目平均分子量 ($\overline{M}_n$) 的數值，由於抗張強度，脆性或其他機械性能的要求下，也不能太低。爲了要平衡各方面的性質不致於太懸殊，最好將分子量的分佈縮小才能兩全上述兩種要求。圖 1-1 表示狹與廣分子量分佈的情形。一般平均分子量較高的樹脂，有較高的斷裂點抗張強度和略高的降伏強度，但狹分子量分佈的樹脂，其斷裂點抗張強度較爲良好。(請看第三章)

分子量分佈是表示聚合體內大小分子鏈之比率。狹分子量分佈之聚乙烯在其幾種重要性質上較廣分子量分佈之聚乙烯爲優越。但有時

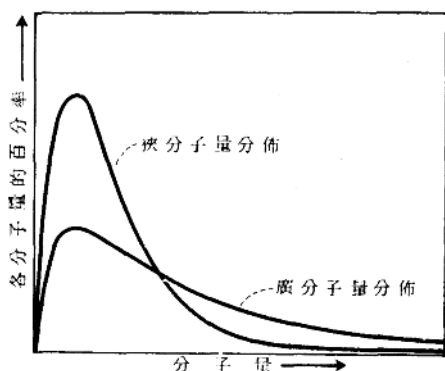


圖 1-1 狹與廣的分子量分佈

在其他性質之需要上，製造有廣分子量分佈之聚合體。

第三節 轉 移 現 象

(Transition)

〔一〕 T_m 與 T_g 間關係

除少數例外，一般高分子物質的結構能影響其玻璃轉移溫度 (glass transition temperature) T_g 與結晶熔融溫度 (crystalline melting temperature) T_m 。高分子 T_m 與 T_g 之意義說明於圖 1-2。固態的無定形高分子相當於低分子的玻璃狀態 (glass state)，此時高分子的大型及小型鏈節 (segments) 的運動均被限制，當溫度上升，起初小型鏈節開始運動 (microbrawn motion)，這種狀態，相當於橡膠 (彈性體) 的狀態。在 T_g 以下時，分子的小型鏈節

也被凍結，故只擁小部分自由體積（free volume），在 T_g 以上，小型鏈節開始運動，隨溫度的上昇，自由體積也逐漸增加，直至融點（對結晶性高分子而言），自由體積將會急激地增加，此時大型鏈

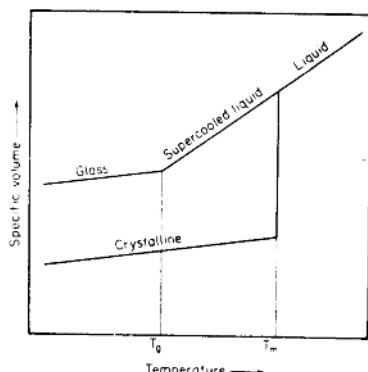


圖 1-2 T_g, T_m 與自由體積的關係

節也起運動（macro-brown motion），如此則所謂流動（flow）的現象。對許多的高分子而言， T_m 與 T_g 之間有密切的關係。在一般情況下， T_g ($^{\circ}\text{K}$) 大約是 T_m ($^{\circ}\text{K}$) 的一半或 $\frac{2}{3}$ 左右。

〔二〕 分子量之影響

在分子量的範圍內（即分子量 = $10^4 \sim 10^6$ ），結晶熔融溫度將不受分子量大小的影響，由此可推測，在 T_m 時，高分子的熔融自由能（melt free energy）為零。在恒壓下 T_m 可以下式表示之：

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} = \frac{H_0 + xH_1}{S_0 + xS_1} \longrightarrow \frac{H_1}{S_1} \quad (\text{當 } x \rightarrow \infty \text{ 時}) \quad (1-2)$$

上式中 ΔH_m ， ΔS_m 各為熔解之總熱量（enthalpy）和熵（entropy）。 ΔH_m ， ΔS_m 各由兩項所構成，一為與分子量無關的項（ H_0 ， S_0 ），另一為與單位鏈長有關的項（ H_1 ， S_1 ）， x 為聚合度（degree of polymerization）。由式（1-2）得知當分子量很大時， T_m 與分子量之大小無關。

另一方面， T_g 可由溫度-體積間之關係，導出下面方程式：

$$T_g = T_g^\infty - k / \bar{M}_n \dots\dots\dots (1-3)$$

式中 T_g^∞ 表示無限大分子量 (infinite molecular weight) 時之玻璃轉移溫度, k 為一常數。這式表示 T_g 即為分子量 ($\bar{M}_n$) 之函數

T_m 為完全結晶區域內整個分子開始流動時的溫度與分子的鏈端 (chain ends) 數目無關, 故對 T_m 不產生影響。但在無定形聚合體時, 鏈端數目對自由體積之影響至大, 故鏈端之濃度, 也即分子量 ($\bar{M}_n$) 之大小自然會影響 T_g 值。無定形聚合體之 T_g^∞ 值及 k 值可由實驗求得。以 T_g 對 $1/\bar{M}_n$ 作圖, 由曲線之斜率求 k 值而由截切點求得 T_g^∞ 值。聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate) 之 k 值約為 2×10^5 。

〔三〕 共聚合體之影響

(a) 對 T_m 之影響

可形成結晶性高分子的兩種單體, 如互形成共聚合體 (copolymer), 則共聚合體熔融溫度 (T_m), 可以下式表示之。

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_m} \ln n \dots\dots\dots (1-4)$$

這處 T_m^0 為單聚合體 (homopolymer) 之熔融溫度, ΔH 為熔解熱 (heat of fusion), n 為兩成分的摩爾分率 (mole fraction)。 R 為一常數。舉 hexamethylene tetraphthalamide 與 hexamethylene sebacamide 為例, 表示於圖 1-3。

由圖可知共聚合體的熔融點, 將依式 (1-4) 而變化。但假如共單體 (co-monomer) 互為同晶型 (isomorphous) 時, 在結晶內可互相變換, 結果共聚合體的熔融點, 將平坦地變化。圖中的 hexamethylene adipamide 和 hexamethylene terephthalamide 之共聚合

體即其例子。

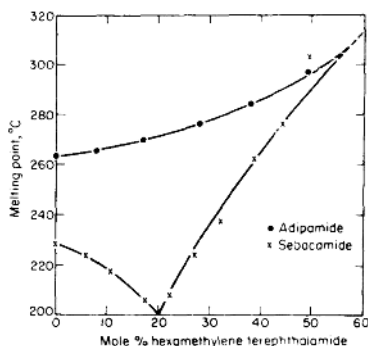


圖 1-3 共聚合體之熔融點因組成摩爾分率之改變而變化之情形

(b) 對 T_g 之影響

對不規則之共聚合體 (random copolymers) 而言，其玻璃轉移溫度 (T_g)，一般介在原來各單聚合體者之間，則可以下式表示之。

$$A_1 C_1 (T_g - T_{g1}) + A_2 C_2 (T_g - T_{g2}) = 0$$

..... (1-5)

這處的 T_{g1} ， T_{g2} 各為原單聚合體的玻璃轉移溫度而 C_1 ， C_2 為其重量分率 (weight fractions)， A_1 ， A_2 則為二常數，依單體的種類而有特定值。但 methacrylate 和 acrylonitrile 的不規則共聚合體的玻璃轉移溫度比任何原單聚合體者為低是例外。

團連共聚合體 (block copolymers) 的玻璃轉移溫度，亦介於二單聚合體者之間，但有時因團連共聚合體或接枝狀共聚合體的均勻鏈節 (homogeneous chain segments) 均夠長而能顯示其組成各單聚合體的性質即無其中間性質。因此如兩種單聚合體，一為高軟化點而