

基礎高分子科學

胡 德 譯



文京圖書有限公司

基礎高分子科學

Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials

J.M.G.COWIE

國立清華大學工業化學系教授
美國卡乃基大學博士

胡 德 譯

文京圖書有限公司

有著作權 不准翻印

基礎高分子科學

精裝本：定價新台幣200元

中華民國66年8月1日 初版
中華民國68年8月1日 再版
中華民國69年10月1日 三版



譯者：胡 德

出版者：文京圖書有限公司

台北市萬大路170號109

TEL: 3810576

郵劃 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

TEL: 3810576

印刷者：東雅印製廠有限公司

台北市西藏路528~530號

TEL: 3814886

.....
本書著作權執照：台內著字第 號
.....

序

在民國六十三年暑假，經過倫敦，發現這本出版不久的書（Polymers : Chemistry and Physics of Modern Materials），作者是英國人 J.M.G.Cowie。閱讀之下，覺得是一本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，值得一讀；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、在清華大學筆者所執教的高分子課程中，選為參考書。一般同學反應良好。同時進行譯為中文，以便更多的中國學生閱讀。本書與「實驗高分子化學」（排印中）是筆者對推動科學中文化的一分努力，也是旅居海外多年時的心願之一。

翻譯是一件吃力不討好的工作，有時比寫著一本書還要煩。後者可隨心所欲增減素材，但前者必須不失原著者的意思。筆者魯鈍，又受時間限制，在翻譯上僅能顧及「信」與「達」，無法兼顧「雅」之要求；同時許多英文專有名詞，沒有相當的中文，只能杜撰其詞，以求文意之表達；再者譯文亦雜有西式句法，敬請讀者見諒。本書近廿萬言，所涉範圍又廣，錯誤遺漏之處，在所難免，懇請高明人士指正。

本書得張冠雄與周建進二位同學襄助翻譯工作，始能如期完稿。張君過去是筆者指導碩士論文之研究生，畢業後赴美攻讀高分子科學博士學位；周君亦係清大優秀畢業碩士，現在大東樹脂化學公司擔任研究工作；在此一併深致謝意。

胡 德 謹識於清華大學
民六五年教師節

H14/607/02

基礎高分子科學

目 錄

第一章	簡介	1
第一節	發展史.....	1
第二節	分類.....	4
第三節	一些基本定義.....	4
第四節	高分子聚合物之合成.....	7
第五節	命名法.....	8
第六節	平均莫耳質量及其分佈.....	9
第七節	形狀與大小.....	12
第八節	玻璃轉移溫度及熔解溫度.....	16
第九節	彈性物、纖維及塑膠.....	17
第十節	形成纖維之高分子聚合物.....	19
第十一節	塑膠.....	23
第十二節	熱凝型高分子聚合物.....	23
第十三節	彈性物.....	25
第二章	逐步成長聚合	29
第一節	一般反應.....	29
第二節	官能基之活性.....	31
第三節	Carothers 方程式.....	33
第四節	莫耳質量之控制.....	34
第五節	M_n 之化學計量控制.....	36

第 六 節	動力學	37
第 七 節	線型系統之莫耳質量分佈	39
第 八 節	平均莫耳質量	41
第 九 節	逐步長成聚合反應之特性	41
第 十 節	典型之逐步長成聚合反應	43
第十一節	環之形成	45
第十二節	開環聚合反應	45
第十三節	高溫聚合物	46
第十四節	非線型逐步長成反應	49
第十五節	統計學上的導出	51
第十六節	與實驗之比較	52
第十七節	熱凝型聚合物	54

第三章	自由基加成聚合	57
第 一 節	加成聚合	57
第 二 節	引發劑之選擇	57
第 三 節	自由基聚合反應	58
第 四 節	引發劑	59
第 五 節	高分子鏈之生長	63
第 六 節	終止	63
第 七 節	穩定狀態動力學	65
第 八 節	Trommsdorff-Norrish 效應	67
第 九 節	鏈轉移反應	68
第 十 節	抑制劑及阻滯劑	73
第十一節	各種速率常數的實驗測定	74

第十二節	活化能與溫度效應.....	79
第十三節	自由基聚合反應之熱力學.....	81
第十四節	自由基聚合反應之特性.....	83
第十五節	聚合的過程.....	83
第十六節	SBR之乳化聚合反應.....	87

第四章	離子聚合反應.....	89
第一節	一般特性.....	89
第二節	陽離子聚合反應.....	90
第三節	陽離子連鎖載體之伸長.....	92
第四節	終止反應.....	94
第五節	動力學之一般討論.....	95
第六節	陽離子聚合反應之能量學.....	95
第七節	陽離子聚合反應之實驗.....	96
第八節	穩定的正碳離子.....	97
第九節	陽離子電荷轉移引發反應.....	98
第十節	陰離子聚合反應.....	99
第十一節	以 KNH_2 聚合苯乙烯之反應.....	101
第十二節	“活”聚合體.....	102
第十三節	金屬烷化物引發劑.....	104
第十四節	溶劑及平衡離子的效應.....	105

第五章	共聚合反應.....	108
第一節	一般特性.....	108
第二節	組成漂移.....	110

第 三 節	共聚合物方程式.....	110
第 四 節	單元體活性度比.....	112
第 五 節	活性度與共聚合物構造.....	113
第 六 節	單元體活性與連鎖引發反應.....	116
第 七 節	結構效應對單元體活性度比之影響.....	117
第 八 節	Q - e 系統.....	120
第 九 節	嵌段狀共聚合物.....	121
第 十 節	接枝狀共聚合物.....	124
第十一節	離子聚合物.....	126

第六章	高分子聚合物之立體化學.....	128
第 一 節	結構異構物.....	128
第 二 節	方向異構物.....	128
第 三 節	組態.....	130
第 四 節	幾何異構物.....	135
第 五 節	影響立體規則的因素.....	136
第 六 節	單相立體特殊性陽離子聚合反應.....	139
第 七 節	單相立體選擇性陰離子聚合反應.....	141
第 八 節	單相二烯聚合物反應.....	144
第 九 節	摘要.....	146
第 十 節	使用 Ziegler - Natta 催化劑之聚合反應..	146
第十一節	催化劑的性質.....	150
第十二節	活化中心的性質.....	150
第十三節	雙金屬性反應機構.....	151
第十四節	單金屬的反應機構.....	152

第十五節	立體規則性.....	155
第十六節	合成之天然膠 - “Natsyn” (IR).....	156
第十七節	立體規則性聚合物之構形.....	157

第七章	高分子聚合物之溶液.....	161
第一節	高分子溶液之熱力學.....	161
第二節	Flory - Huggins 理論.....	162
第三節	相平衡.....	163
第四節	分級.....	166
第五節	Flory - Krigbaum 理論.....	169
第六節	theta 溫度的位置.....	171
第七節	下限溶液溫度.....	173
第八節	溶解度與內聚能密度.....	176

第八章	高分子的鑑定—莫耳質量.....	181
第一節	前言.....	181
第二節	莫耳質量，分子量及 “SI” 單位.....	182
第三節	數平均分子量 (M_n).....	182
第四節	終端基化學分析法.....	182
第五節	熱力學法.....	182
第六節	沸點上升法及凝固點下降法.....	183
第七節	滲透壓法.....	184
第八節	傳導法—蒸氣滲透壓計.....	190
第九節	光散射法.....	191
第十節	折射率增量.....	199

第十一節	小角度的 X 射線散射.....	200
第十二節	高速離心術.....	200
第十三節	粘滯度.....	204
第十四節	膠質滲透色層分析術.....	208

第九章	高分子的鑑定—鏈的大小及結構.....	210
第一節	鏈長平均值.....	210
第二節	自由鏈結模型.....	211
第三節	短距效應.....	212
第四節	鏈之硬度.....	213
第五節	稀溶液中數據的處理.....	215
第六節	核磁共振光譜儀.....	219
第七節	紅外光譜.....	222
第八節	X—光繞射.....	224
第九節	熱分析.....	225

第十章	結晶態.....	228
第一節	前言.....	228
第二節	結晶化的機構.....	228
第三節	溫度和成長速率.....	230
第四節	熔解.....	231
第五節	熱力學參數.....	232
第六節	高分子的晶體排列.....	236
第七節	形態學及動力學.....	238
第八節	形態學.....	239

第 九 節	結晶動力學.....	245
第十一章	非晶形態.....	250
第 一 節	分子的運動.....	250
第 二 節	粘彈性行爲的五個區域.....	250
第 三 節	粘滯區域.....	253
第 四 節	高分子鏈的運動單元.....	253
第 五 節	鏈長度的影響.....	255
第 六 節	溫度對 η 的影響.....	256
第 七 節	橡膠態.....	258
第 八 節	玻璃轉移區.....	259
第 九 節	影響 T_g 的因素.....	265
第 十 節	理論上的處理.....	269
第十一節	分子量對 T_g 的影響.....	274
第十二節	玻璃態.....	276
第十二章	機械性質.....	278
第 一 節	粘彈態.....	278
第 二 節	機械性質.....	279
第 三 節	彈性係數間之關係.....	280
第 四 節	描述粘彈性的機械模型.....	282
第 五 節	非晶性高分子之線性粘彈行爲.....	285
第 六 節	波茲曼疊置定律.....	291
第 七 節	應力鬆弛.....	292
第 八 節	時間、溫度疊置原理.....	294

第 九 節	動力學上的機械反應.....	297
第 十 節	實驗方法.....	300
第十一節	機械阻尼各因數的關係.....	304
第十二節	粘彈性的分子理論.....	305

第十三章 彈性態..... 309

第 一 節	概論.....	309
第 二 節	實驗的加硫作用.....	311
第 三 節	彈性體的性質.....	313
第 四 節	似橡膠彈性之熱力學形態.....	313
第 五 節	非理想彈性體.....	315
第 六 節	高分子構形的分佈函數.....	318
第 七 節	統計學的方法.....	320
第 八 節	彈性體網狀結構之膨脹.....	323
第 九 節	網狀結構缺陷.....	324
第 十 節	彈性體之彈力.....	325

第十四章 結構—性質之關係..... 329

第 一 節	一般考慮事項.....	329
第 二 節	T_m 和 T_g 的控制.....	330
第 三 節	T_m 和 T_g 的關係.....	334
第 四 節	任意排列共聚合物.....	335
第 五 節	T_m , T_g 與共聚合物組成的相依性.....	337
第 六 節	嵌段狀共聚合物.....	339
第 七 節	增塑劑.....	341

第 八 節	結晶性及機械反應.....	342
第 九 節	纖維、彈性體及塑膠之應用.....	344
第 十 節	纖維.....	346
第十一節	彈性體和交聯網狀結構.....	355
第十二節	塑膠.....	357
第十三節	耐高溫的纖維及塑膠.....	362
第十四節	碳纖維.....	363
第十五節	結語.....	365

英中名詞對照索引表	367
-----------------	-----

第一章

簡介

1-1 發展史

自從 19 世紀末期，第一顆假象牙 (Celluloid) 的撞球 “卡塔” 一聲地宣判了象群的緩刑，到目前塑膠物品 “咚隆” 丟入垃圾筒中所發出現代的新 “音響”，高分子科學及其工業的長成已成了鐵的事實。

在最近二十年來，高分子科學並非以等速發展，而是戲劇性的以指數方式膨脹著，於研討此一科學的內涵前，我們將從最初的 “無知階段” — 即認為科學上無法了解的製品，到現在擬依預定規格造物的 “分子工程”，來考查其發展的過程。

高分子科學及其工業係十九世紀建立於英國，1820 年 Hancock 發現天然橡膠素煉 (Masticating) 的效果，接著又在 1843 年得到橡膠硫化程序的專利，可減低橡膠之黏着性，增加彈性，這個專利在 1839 年被美國的 Goodyear 取代了，後來 Goodyear 更發現了硬質膠 (ebonite)，為熱凝型塑膠 (thermosetting plastics) 奠下了基石。

大部份早期的研究，都是針對高分子天然物，1862 年在倫敦國際展覽會中，Alexander Parkes 展出了一種由硝酸纖維 (cellulose nitrate) 和蓖麻油 (castor oil) 塑造出的物品，贏得了品質紀念章，這鼓勵他建立一小公司，以從事大量生產。但是要將實際室成功的程序擴大到工廠上的生產，其中的問題太大了，兩年

2 基礎高分子科學

後工場就倒閉了，擴大的困難顯然為失敗的主因。有詩為證：

“始以試管，繼之以桶
而後是小工廠——尚猶可為
再大，更大
快，再快，更快
然後——災難來到。”

Parkes 並沒受到非難，仍享有第一位將塑膠應用到商業上的榮銜。到 1870 年難題被美國的 John W. Hyath 解決了，他以樟腦油代替蓖麻油作增塑劑 (plasticizer)，以軟化硝酸纖維素製造了賽璐珞 (即假象牙)。實際上他是在作塗火棉膠撞球之試驗時受到了激勵，因為球受到猛烈撞擊時會發生輕微的爆炸聲，一位西方撞球沙龍的主持人評論這種塗膠的球並不會過度破壞撞球遊戲，只是當他的顧客推桿時，突起的爆聲會使他們慌亂。於是促使他試圖尋找一種更好的撞球材料。

在商業上賽璐珞很快地成功了，獨霸市場將近三十年，因其易燃，另一種更穩定的物質又被需求與探索著。1910 年繼酚醛電木 (bake-lite) 後，醋酸纖維素 (cellulose acetate) 和酪朊 (Casein) 作出的塑膠立即被推出，前者是比利時化學家 Leo Baekeland 發現酚醛樹脂之反應控制和產品之製造而提出的專利。很快地電木也獲得了成功，鼓勵了對這方面作更深入的研究，而導至尿素—甲醛樹脂 (urea-formaldehyde) 的發展。

1917 年第一次世界大戰期間，由於海岸的封鎖，原料缺乏，迫使德國科學家由二甲基丁二烯 (dimethyl butadiene) 合成一種含甲基的橡膠，與天然橡膠比起雖算是粗陋的代用品，不過却開拓了合成橡膠工業。

這時候由於缺乏這些物質基本結構上的知識，使得高分子科學的發展受到了相當的阻礙，雖曾有人提出天然橡膠、澱粉、硝酸纖維素等皆具有很高的分子量，但大部份科學家對之仍表懷疑，在 1930 年左右較爲人接受的觀念是“大的分子係由許多小分子藉分子間的作用力，集結在微胞體（micellar）中，所形成的膠質聚集體（colloidal aggregates）。纖維素與橡膠之基本組成單位亦已被確定，前者爲一環狀四醣類，後者爲含有異戊間二烯（isoprene）的環狀物。

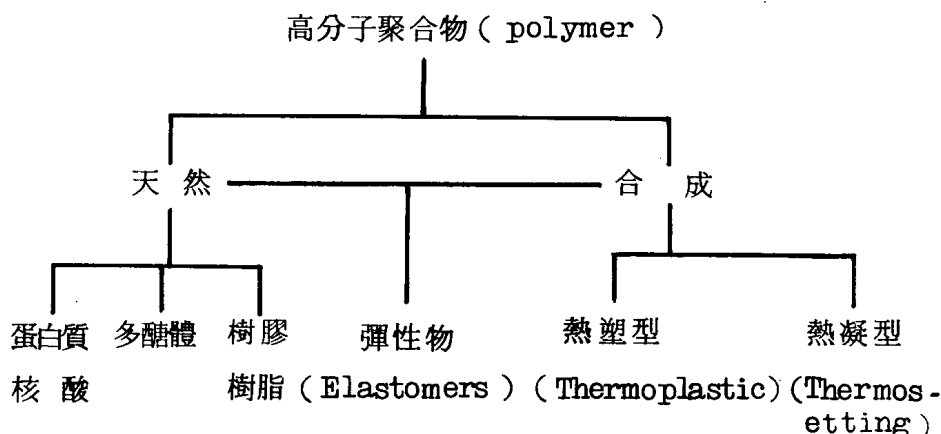
後來由於 Herman Staudinger 之努力闡述，化學家開始接受革命性的新觀念——這些分子是由許多小結構之單元體，藉共價鍵結合而成爲一長鏈結構的大分子。因在建立高分子科學方面的偉大貢獻，Staudinger 在 1953 年得到了諾貝爾獎金。在那時候，這一新的科學及其工業已由 Staudinger、Mark、Carothers、Flory、Meyer 及其他許多人奠定了基礎。從 1930 年以來，更有了衝刺性的發展，1932 年 ICI 的 R.O. Gibson 與 J. Swallow 意外的發現了聚乙烯（polyethylene）；1934 年 DuPont 的 W.H. Carothers 造出了耐隆（Nylon），緊接着又發表了一連串極有價值的縮合聚合反應（Condensation polymerization reaction），1930 年代的後期，ICI 的 Hill 和 Crawford 又造出了聚甲基丙烯酸甲酯（poly(methyl methacrylate)）——即“塑膠玻璃”（perspex）。而且聚苯乙烯（polystyrene）和聚氯乙烯（poly(vinyl chloride)）也都商業化了。第二次世界大戰後，無論在研究或工業上更有了輝煌的成就，單是不列顛每年高分子聚合物的產量就超過一百萬噸，而全世界的總產量更千倍於此。

Manfred Gordon 說得好，他說高分子科學爲一“分子鏈的革

命”由於日新月異的進展，這個革命仍然保有著它的活力和蓬勃的朝氣，同時也擴大了人類對環境的經驗，增加了生活上的舒適度，可是不幸的也引起了不少問題，然而在基本上它確是一門相當刺激的科學。現在我們將開始研討它的一些基本要項。

1-2 分類

因高分子聚合物具有多種不同的特性和結構，為方便起見我們可將其分成若干類，下面即是一種分法。



一般說來天然高分子聚合物之結構較合成者複雜，我們所要討論的幾全為後者。彈性物又可分為天然的及人造的，在此我們歸之於共同副類，現在有許多不同類的合成物，其結構與天然橡膠有顯著的不同，但却具有與天然橡膠相似或更好的彈性，因此“彈性物”一詞已廣用於表示橡膠之類具有彈性的物質。

1-3 一些基本定義

為了想明確的了解高分子科學，我們最好儘可能的從各個角度來