

聚合體物性學

汪輝雄著

大學圖書供應社 總經銷

聚 合 體 物 性 學

Physical Properties of Polymers

私立逢甲大學紡織工程研究所教授
美國新澤西理工學院化工博士

汪 輝 雄 著

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

by

Huèi-hsiung Wang, Dr. of Engrg.
Professor of Textile Chemistry
Department of Textile Engrg.
Feng-Chia University

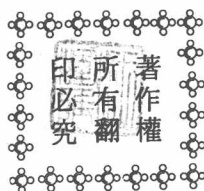
總代理 大學圖書公司

First Print

1977

Second Print

1981



中華民國六十六年九月初版
中華民國七十年九月修訂二版

聚合體物性學

著者：汪輝雄

發行所：台中市西屯路一段492巷69弄6號

總經理：大學圖書供應社

地址：台中市逢甲路60號

電話：五二〇二七三

郵政劃撥：二三一二三號

印刷者：久和美術印刷廠

地址：台中市台中港路惠來里惠安巷114號

電話：(〇四二)二〇一八〇九

精裝本：每冊基本定價伍元

序 言

聚合體是廿世紀人類的一重大發明，舉凡與我們有關的食、衣、住、行、育、樂，無一不與它發生密切的關係。聚合體的主要用途在於它的物性，而它又與聚合體本身的長鏈結構，交鍵以及結晶性有關。本書的特點在於從分子觀點來說明形成聚合體物性的原由，如此讀者能從分子觀點確實了解聚合體物性與分子結構的關係。

本人在寫這本書時深覺聚合體物性是一門很深的學問，而且許多尚在組織發展中，因此在各章各節都儘量以深入淺出的方式來說明其內涵。希望採用本書的教授，學生或自修的讀者都能體會本書所說明的含意。

本書前面各章主要在說明聚合體的基本觀念例如分子量測定，溶液性質以及玻璃轉位點等；中間部份為介紹橡膠及塑膠的粘彈性，也就是聚合體的機械性；最後幾章在敘述聚合體結晶以及順向的形成及其測量，因結晶及順向對纖維物性有很大的影響；最後還討論過氣體在聚合體的滲透等。

本書主要在課餘之暇編著，因之失誤之處必然繁多，尚希望專家學者多加指正，以便來日能夠再加修正，使本書更臻完美之境，此乃本人之最大期望！

作者 汪輝雄 謹識

中華民國六十六年九月於台中逢甲學院

目 錄

第一章 聚合體的基本觀念及特性	1
第一節 聚合體的重複單位與結構	2
第二節 聚合體的形態	5
第三節 單聚合體與共聚合體	7
第四節 聚合體的應用	10
第二章 分子量測定及分子量分佈	13
第一節 平均分子量	13
第二節 分子量的測定	16
第三節 滲透壓法	20
第四節 光散射法	25
第五節 離心法	32
第六節 粘度法	36
第七節 聚合體分子量分佈測定	41
第三章 聚合體溶液	46
第一節 聚合體的溶解	46
第二節 聚合體溶解熱力學	51
第三節 聚合體的相分離	56

第四章 測量條件及分子結構對聚合體

機械性的影響 62

第一節	測量條件的影響.....	62
第二節	分子結構的影響.....	65
第三節	時間—溫度重疊原理.....	70
第四節	W L F 方程式.....	74

第五章 聚合體的相轉位 80

第一節	玻璃轉位點的決定.....	80
第二節	玻璃轉位理論.....	84
第三節	一般因素對玻璃轉位溫度的影響.....	89
第四節	分子結構對玻璃轉位溫度的影響.....	93
第五節	聚合體熔點.....	97
第六節	玻璃態的次要緩和.....	106

第六章 統計分子鏈理論 108

第一節	平均兩端點距離， R	108
第二節	慣性半徑， S	111
第三節	鏈端分離的分佈函數.....	111
第四節	鍵角限制的影響.....	113
第五節	實體與自由順向鏈.....	115
附 錄		117

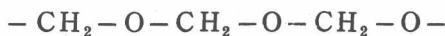
第七章	橡膠彈性理論	119
第一節	鏈的彈性	119
第二節	橡膠彈性的熱力學處理	121
第三節	橡膠彈性的統計學處理	124
第四節	橡膠彈性的現象處理	130
第五節	影響橡膠彈性的因素	133
第八章	粘彈理論	143
第一節	力學元件	143
第二節	緩和時間與遲滯時間分佈	159
第三節	時間分佈函數 $H(\tau)$ 及 $L(\tau)$ 的實驗值	162
第四節	分子理論	165
第五節	網狀交接運動效應	169
第九章	粘性流動理論	172
第一節	粘性流動形式	172
第二節	聚合體粘性的分子理論	174
第三節	影響聚合體流動性的因素	182
第十章	聚合體的結晶與順向	190
第一節	結晶度的測定	193
第二節	結晶聚合體形態學	204
第三節	順向度的測定	208
第四節	纖維順向性的形成	215

第十一章	結晶動力學及機構	217
第一節	巨視的結晶動力學	218
第二節	核晶過程的分子理論	230
第三節	晶體生長理論	236
第十二章	氣體及蒸氣在聚合體的滲透	243
第一節	滲透理論	243
第二節	影響滲透常數的因素	249
第三節	水氣的滲透	258
	中英名詞對照索引表	265

(Fundamental Concept and Characteristic
of Polymer)

$$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$$

聚 苯 乙 烯



聚 甲 醛

他開創了聚合體係由小原子團或較小的分子藉共價鍵結合的觀念。重要的是，由於超離心機（ultracentrifuge）及滲透計（osmometer）的使用，使吾人能直接測出四萬至數百萬間的分子量。1929 年卡洛素（Carothers）等開始一聯串的聚合反應以產生合成聚合體並測量其物性。他們研究的成果終於突破以往的存疑，確定聚合體是由低分子量分子經其共價鍵結合所形成的巨分子。在合成聚合體中形成巨分子的每個單位小分子稱為單體（monomer）。

第一節 聚合體的重複單位與其結構

(Repeating Unit and Structure of polymer)

一、聚合體的重複單位及結構單位

合成聚合體 (synthetic polymer) 爲具有 2 個或 2 個以上官能基 (functional group) 的單體所聚合的巨分子。官能基通常爲羧基 (Carboxyl) $-\text{COOH}$ ，氫氧基 (hydroxyl) $-\text{OH}$ ，氨基 (amino) $-\text{NH}_2$ 或不飽和的雙鍵 (unsaturated double bond)，例如聚乙烯爲具有不飽和雙鍵的乙烯 (ethylene) 單體所聚合；聚己烯己二酸醯胺 [poly (hexamethylene adipamide)]，即耐龍 66，爲雙氨基 (diamine) $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 單體及雙羧基 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 單體所縮合 (condensation) 的聚合體。



乙烯

聚乙烯



己二氨

己二酸



聚己烯己二酸醯胺

上式括弧中的原子團爲聚合體的重複單位 (repeating units) 因聚合體由重複單位重複連結而成；劃 $\sim$ 線中的原子團爲聚合體的結構單位 (structural unit)，因聚合體由此結構單位所組成。由上知重複單位含一個或多個結構單位。例如聚乙烯的結構單位與重複單位皆爲 $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ ；但聚己烯己二酸醯胺的結構單位爲 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 。

$\text{NH}-$ 與 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ ，但重複單位為 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 。聚合體結構單位的數目稱為聚合度 DP (degree polymerization)。

表 1-1 為聚合體的單體及重複單位

表 1-1 聚合體的單體及重複單位

聚 合 體	單 體	重 複 單 位
聚乙烯 (polyethylene)	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
聚苯乙烯 (polystyrene)	$\text{CH}_2 = \text{CH}$ 	$-\text{CH}_2 - \text{CH}-$ 
聚己烯己二酸醯胺 (poly (hexamethylene adipamide))	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 及 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ $-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-$
聚對-酞酸乙烯酯 (poly (ethylene terephthalate))	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 及 $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$	$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$

二、聚合體的結構

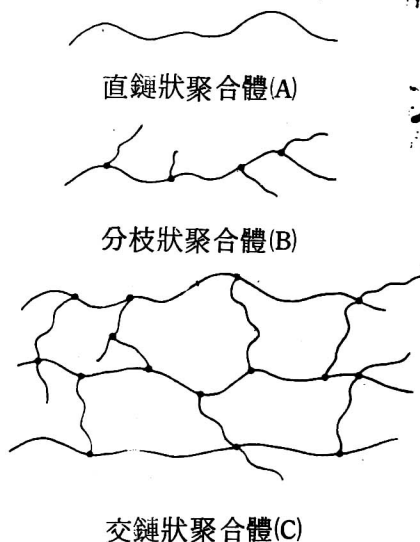
聚合體依其分子構造形式可分為三種結構：直鏈狀 (linear) 分枝狀 (branched) 及交鏈狀 (crosslinked)。

直鏈狀聚合體為聚合體的重複單位連續直線地聯結在一起如圖 (1-1(A)) 所示。直鏈狀聚合體例如苯乙烯 (polystyrene) 耐龍 (nylon) 等。

分枝狀聚合體 (圖 1-1(B)) 例如低密度聚乙烯 (low density polyethylene) 為聚合體主鏈 (main chain) 中具有若干分叉支鏈者。當聚合體存有支鏈時，它的物性例如抗張強度 (tensile

strength) 會減少，同時分枝性聚合體因較直鏈狀聚合體不易產生規則性分子排列，故結晶度 (crystallinity) 亦較直鏈狀為低。

當聚合體之重複單位相互交接形成網狀結構時 (network structure)，此聚合體稱為交鏈狀聚合體如圖 (1-1(C)) 所示。交鏈狀聚合體例如尿素樹脂 (urea-formaldehyde) 等。



圖(1-1) 聚合體的結構

交鏈狀聚合體因形成三度空間的網狀結構，故分子內鏈與鏈皆互相連接在一起，換句話說聚合體具有無窮大的分子量 (infinite molecular weight)，此種狀態稱為凝膠體 (gel)。凝膠體不同於直鏈或分支狀聚合體，即溶膠體 (sol)，它通常不溶於溶劑，且在高溫時亦不熔解 (melt)。

〔例題一〕：聚苯乙烯 (polystyrene) 依定義是否為分支狀聚合體？何故

答：不是，為什麼。

第二節 聚合體的形態

(Morphology of Polymer)

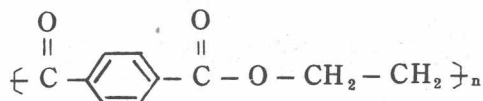
聚合體在形態上異於普通低分子量的分子，它能同時顯示結晶性固體及粘性液體的特性，即所謂“粘彈性”(viscoelasticity)。用 x-射線(x-ray diffraction)觀察聚合體，它同時顯出三度空間規則性晶點及液態性分散區。此一事實顯示聚合體由規則排列的結晶區(crystalline region)及不規則排列的非結晶區(amorphous region)所構成。聚合體各有不同程度的結晶。雖有少數是完全結晶或不完全結晶，但大多數聚合體介於兩者之間為部份結晶(semi-crystalline)。

聚合體是否結晶，其結晶程度如何，對聚合體的物性例如熱性，機械性等重大的影響，所謂聚合體的結晶度(degree of crystallinity)為聚合體結晶區佔全部聚合體的重量分率。影響聚合體結晶度的因素有二：分子構造的規則性及分子與分子間的吸引力。

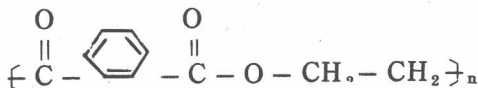
A、分子構造的規則性(regularity of polymer structure)

分子結構的規則性對聚合體結晶度影響甚大，例如直線狀低密度聚乙烯(low density polyethylene)有最簡單且規則性的分子結構，同時分子鏈的可伸縮性使分子組型(conformation)(第六章將討論)更適應於結晶狀態。聚乙烯的結晶度達95%。

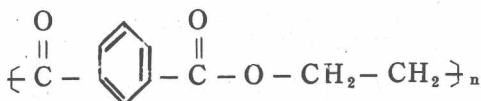
聚合體的對稱性(symmetry)亦有助於聚合體的結晶。聚對—酞酸乙烯酯[para-poly(ethylene terephthalate)]較鄰—或間—酞酸乙烯酯[O-or M-poly(ethylene terephthalate)]有較對稱的分子構造(如下列分子式)，故有較高的結晶度。



聚對-酞酸乙烯酯



聚鄰-酞酸乙烯酯



聚間-酞酸乙烯酯

分子排列的規則性與形成聚合體的單體原子數目有關。單體原子數目為偶數時，聚合體結晶構造較為緊密，因此結晶度與溶點均較原子數為單數者為高。

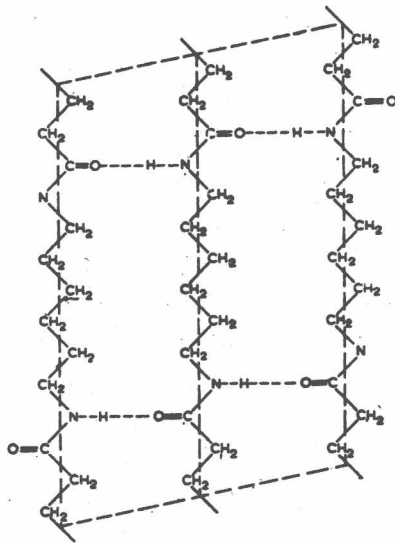
聚合體的分子構造有環狀 (ring) 如苯環等硬化時不易產生結晶，例如聚苯乙烯 (polystyrene)，聚氯乙烯 [poly(vinylchloride)] 和聚甲基丙烯酸甲酯 [poly(methyl methacrylate)] 等較聚乙烯有較大的極性，但因立體阻碍，故只有很低的結晶度。

分子鏈的軟柔性 (flexibility) 亦會使結晶度降低。聚合體如聚矽化物 (polysiloxane) 及天然橡膠因有非常柔軟的原子鏈 (Si-O 鍵)，因此不易產生規則性排列。這類聚合物皆呈非結晶性的彈性行為 (elastic behavior)。

聚合體有短而無規則的分枝或端基時，因它們的活動性較大，所以會影響分子的正常規則排列。分子量較低或呈分枝狀的聚合體其結晶度及熔點較低。

B、分子與分子間的吸引力 (intermolecular attractive force)

相鄰分子鏈的吸引力，能固定分子鏈在晶格中因而增加聚合體的結晶度。聚醯胺聚合體（polyamide）例如耐龍6等（nylon 6）的高結晶性由於醯胺基的極性以及它與鄰鏈發生的氫鍵結合有關（如圖（1-2））。聚醯胺鏈因不及聚乙烯鏈單純，其結晶度不如預測的高。而通常我們可利用機械方法延伸聚合體以提供結晶度。



圖（1-2）耐龍6的氫鍵結合

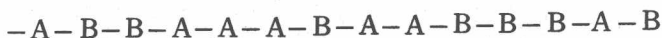
第三節 單聚合體與共聚合體

（Homopolymer and Copolymer）

聚合體內僅含有一種重複單位者稱為單聚合體（homopolymer），例如聚苯乙烯為單聚合體因它單獨由苯乙烯單體所聚合。另一類聚合體為含有二種或更多重複單位的聚合體，稱為共聚合體（copolymer）。合成共聚合體的單體謂之共單體（comonomer），例如共聚

合體聚(丙烯腈-苯乙烯)〔poly(acrylonitrile styrene)〕為丙烯腈(acrylonitrile)及苯乙烯(styrene)兩共單體所聚合。共聚合體分為下列四種類別。

一、無規則性共聚合體(random copolymer)：共單體A及B以無規則的次序雜亂地排列。



無規則性共聚合體的物性大都介於兩單聚合體的中間，近乎直線性的關係。

二、交替性共聚合體(alternating copolymer)：共單體A及B以交替的次序相繼排列在一起。



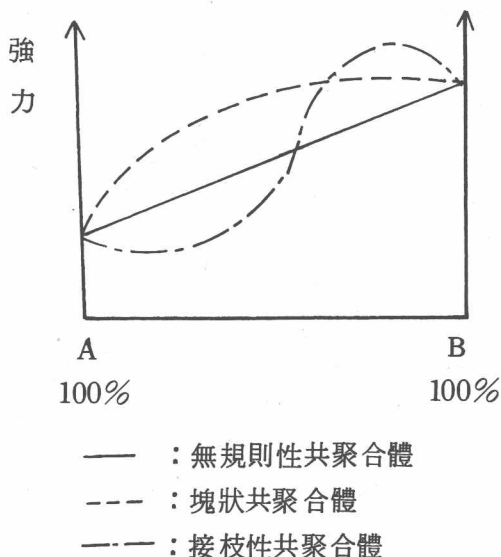
交替性共聚合體在普通聚合上屬於較特殊的例子，因A-B亦可視為一結構單位。此類共聚合體可歸屬於單聚合體。

三、塊狀共聚合體(block copolymer)：共單體成分段排列，每段含一種單體，各段的長度並無嚴格的限制。

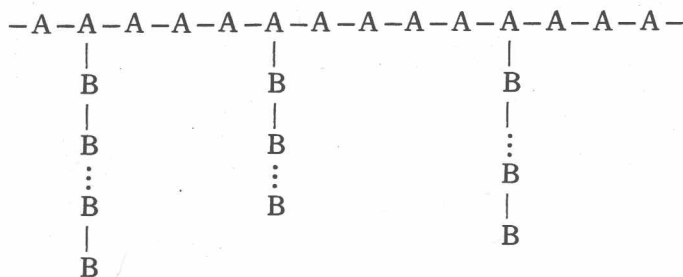


塊狀性共聚合體如圖(1-3)所示，它的機械性在無規則性共聚合體之上。塊狀共聚合體通常合成上較為困難。

圖(1-3) 共聚合形態與機械性的關係



四、接枝性共聚合體 (graft copolymer)：共單體中的一單體構成主鏈，另一單體以較短的支鏈接在主鏈上。各支鏈的長度不定。



如圖(1-3)所示，接枝性共聚合體的物性較接近於構成主鏈的單聚合體。利用此一特性，我們可修改單聚合體的某一特性而不失整體的機械性，例如嫫縈 (rayon) 纖維可與丙烯酸 (acrylic