

適用工職教科書

# 高分子科學導論

何 經 呂佳燕  
黃勝明 葉士敏 編著

(本書符合教育部最新公布課程標準)



局書文復

新標準工職用書

# 高分子科學 導論

何 經 呂佳燕 編著  
黃勝明 葉士敏

(本書符合教育部最新公布課程標準)

旗 文 畫 局

# 高分子科學導論

1993.8

(1993) 民國八十二年八月再版發行

著作權執照台內著字第 號

版權所有

翻版必究

編著者： 何 經 · 呂佳燕  
黃勝明 · 葉士敏  
發行者： 吳 主 和  
發行所： 復 文 書 局

地址：台南市林森路二段 63 號

電話：(06) 2370003 · 2386937

郵撥 0032104 - 0 FAX: (06)2347222

NO. 63 SECTION 2 LIN-SEN ROAD.  
TAINAN. TAIWAN. R.O.C.

本書局經行政院新聞局核准登記發給  
出版事業登記證局版台業字第0370號

G-329 基價 3.34 元

# 編輯大意

1. 本書為高分子科技入之門之系列教材之一，係依據教育部於民國七十六年六月新頒行之高級工業職業學校化工羣系列特色課程標準編輯而成。
2. 本書內容由簡而繁，由基礎理論而至於高分子材料之認識，進而進入實用之加工技術，期使學生對於高分子化學工業能有較深一層的認識。
3. 本書所用名詞，均以教育部公佈之名詞為準，並附英文原名，以資對照。
4. 本書各章之後，均附有習題，使學生的學習行為得以回饋。
5. 本書雖經多次校訂，但疏漏難免，尚望學者專家隨時惠賜指正，不勝感激。
6. 本書對一些先進書籍多有引用，編者在此謹對有關作者、譯者、書局等鄭重誌謝。

編者 謹識

# 目 次

## 第一章 緒論

1-1	高分子的概念 .....	2
1-2	高分子與日常生活 .....	7
1-3	高分子工業 .....	8
1-4	高分子上游工業 .....	10

## 第二章 分子間力

2-1	一次鍵力與二次鍵力 .....	14
2-2	分子間力(二次鍵力)之度量 .....	20
2-3	分子間力與高分子材料設計 .....	21

## 第三章 高分子之一次構造

3-1	定 義 .....	26
3-2	分子鍵結構 .....	27
3-3	分子鍵的立體結構 .....	29
3-4	共聚合體 .....	31
3-5	分子量分佈及其測定 .....	33

3-6	高分子一次構造與高分子材料設計	45
-----	-----------------	----

## 第四章 高分子形態及轉移溫度

4-1	高分子鏈結運動與高分子相態	52
4-2	玻璃轉移溫度及其測定	55
4-3	影響玻璃轉移溫度之因素	57
4-4	玻璃轉移溫度與高分子材料設計	61
4-5	非結晶高分子與結晶高分子	63
4-6	熔點溫度及其測定	66
4-7	影響熔點溫度之因素	67
4-8	結晶度與影響結晶度之因素	69
4-9	形態與高分子材料設計	72

## 第五章 高分子性質及其測定

5-1	黏彈性	76
5-2	應力與應變測試及其解釋	78
5-3	熱變形溫度	81
5-4	硬度	82
5-5	光學性質	83
5-6	電性質	84
5-7	化學性質	86

## 第六章 鏈鎖聚合反應

6-1	自由基聚合反應及其聚合體	96
-----	--------------	----

6-2	離子聚合反應及其聚合體 .....	99
6-3	配位聚合反應及其聚合體 .....	106

## 第七章 逐步聚合反應

7-1	聚縮合及其聚合體 .....	114
7-2	聚加成及其聚合體 .....	117
7-3	聚加成縮合及其聚合體 .....	119
7-4	開環聚合反應 .....	121

## 第八章 聚合反應技術

8-1	塊狀聚合反應 .....	127
8-2	溶液聚合反應 .....	129
8-3	懸浮聚合反應 .....	131
8-4	乳化聚合反應 .....	133
8-5	界面聚合反應 .....	138

## 第九章 高分子加工技術

9-1	熱塑性塑膠加工及配料 .....	144
9-2	熱固性塑膠加工及配料 .....	151
9-3	橡膠加工及配料 .....	153
9-4	纖維加工及配料 .....	156
9-5	塗料加工及配料 .....	160
9-6	黏著劑 .....	163
9-7	填料及其功能 .....	165

## 第十章 複合材料及高分子混合物

10-1	高分子摻合及高分子改質 .....	173
10-2	玻璃纖維及其性質 .....	176
10-3	碳纖維及其性質 .....	178
		184

## 第十一章 天然高分子

11-1	核 酸 .....	184
11-2	蛋白質 .....	187
11-3	纖維素的再生及其衍生物 .....	191
11-4	天然橡膠 .....	195
附錄一	以天然氣為原料所製石油化學製品 .....	201
附錄二	以乙烯為原料所製石油化學製品 .....	202
附錄三	以丙烯為原料所製石油化學製品 .....	203
附錄四	以四碳烯烴及其它為原料所製石油化學製品 .....	204
附錄五	以芳香烴為原料所製石油化學製品 .....	205
附錄六	縮合聚合體的結構、性質和用途 .....	206
附錄七	熱塑性塑膠 .....	211
附錄八	熱固性塑膠 .....	213
附錄九	橡 膠 .....	215
附錄十	紡織纖維 .....	216
附錄十一	纖維素製成的纖維 .....	218
附錄十二	常見聚合體的略號與全名對照表 .....	219
附錄十三	常見聚合體的玻璃轉移溫度 .....	220
附錄十四	一些工程塑膠的性質 .....	221



附錄十五	代表性界面活性劑 .....	223
附錄十六	無機顏料 .....	226
附錄十七	有機顏料 .....	227
附錄十八	存於蛋白質中的 L - $\alpha$ - 胺基酸 .....	229
參考資料	.....	234

# 第一章 緒 論

## 一、簡 介

學生經由“緒論”課文內容，可明瞭：

1. 高分子的概念。
2. 高分子與日常生活。
3. 高分子工業。
4. 高分子上游工業。

## 二、學習目標

1. 能說出高分子的定義。
2. 能舉例說明高分子製品。
3. 了解高分子與日常生活的關係。
4. 認識高分子工業。
5. 認識高分子上游工業。

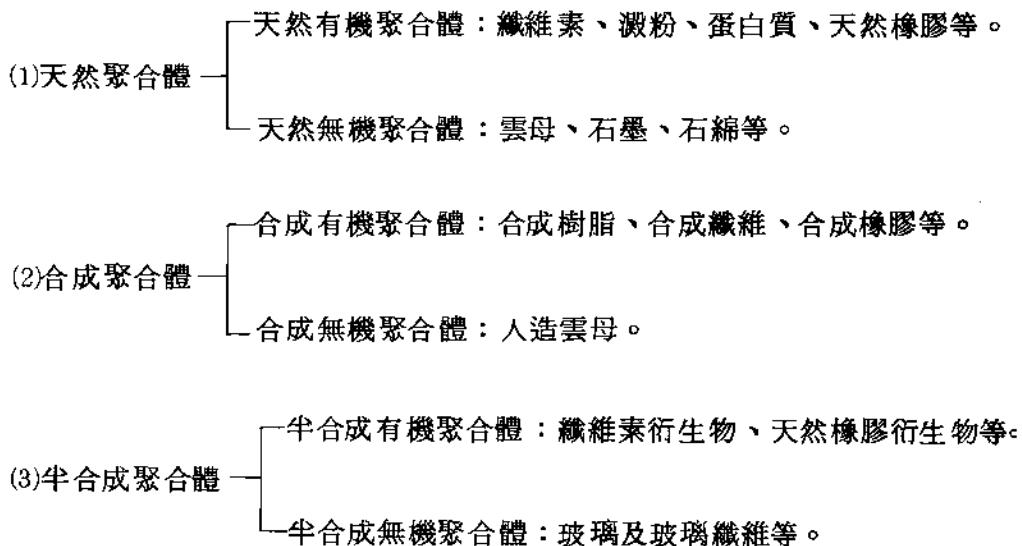
### 三、學習內容

#### 1-1 高分子的概念

所謂的高分子量物質 (macromolecular substance, high molecular substance), 一般由簡單的低分子量物質連結而成, 因具有巨大的分子量, 故又稱為高聚合體 (high polymer) 或簡稱為聚合體 (polymer), 其性質與低分子量物質諸多相異。

聚合體依其性質, 有數種分類法, 茲分述如下:

1. 依其來源而分



## 2. 依聚合方式而分

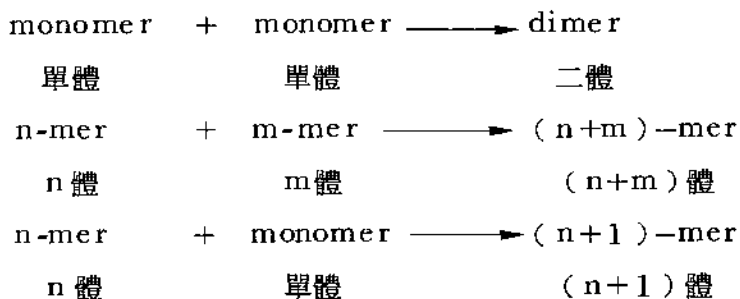
(1) 加成聚合體 ( addition polymer ): 聚合反應時, 若無其它副產物生成, 則所得的高分子即稱謂之。

(2) 縮合聚合體 ( condensation polymer ): 聚合反應時, 除產生較大分子的聚合體外, 也副產出小分子 ( 如水、氨、塩酸或醇類等 ), 此時所得的高分子即稱謂之。

## 3. 依反應機構而分

(1) 逐步聚合反應 ( stepwise polymerization ) :

在逐步聚合反應中, 成長中的聚合體分子官能基的反應性約與單體的官能基的反應性相等。因此, 單體與聚合體鏈反應和單體與另一單體反應的容易程度相同。下列三種反應可同時發生 :



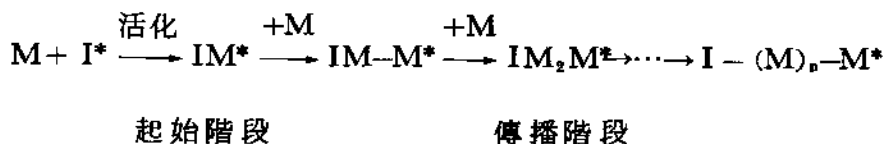
因此單體消失的速率很快; 又因聚合體乃藉一系列獨立的步驟成長, 其成長速率較慢, 故欲得高聚合體, 須迫使反應完全。

(2) 鏈鎖聚合反應 ( Chain polymerization )

鏈鎖聚合反應分為起始 ( initiation )、傳播 ( propagation ) 及終止 ( termination ) 三階段。首先若干單體被起始劑 ( initiators ) 活化 ( activate ) 而開始聚合反應。一旦單體被活化便以極快的速率與其他單體反應而生成聚合體鏈, 在傳播過程中聚合體鏈仍具有活性, 可繼續與單體快速

#### 4 高分子科學導論

反應，每次反應聚合體鏈增加一重複單元。起始與傳播二階段可以下式表示之：



其中M為單體， $I^*$ 為起始劑， $I-(M)_n-M^*$ 為活性聚合體鏈。活性聚合體鏈之間或與活化單體之間互相反應產生不具活性的聚合體，此為終止反應。

其反應可以下二式表示之：

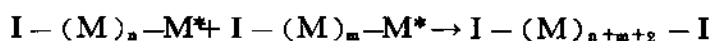


表 1-1 為鏈鎖聚合等逐步聚合反應之比較。

表 1-1 鏈鎖聚合與逐步聚合反應之比較

(1) 鏈鎖反應	(2) 逐步反應
單體濃度隨反應的進行在全反應期間內漸減。	單體在反應初期即告消失，(當生成聚合體的聚合度至 10 左右時，單體濃度約在 1% 以下)
每一聚合體，瞬間即完成。聚合體的聚合度在全反應期間內幾乎不變。	聚合體的生成是逐步進行的，且其聚合度隨反應時間而增大。
延長反應時間，可增加聚合體的產量，但對聚合體的聚合度無影響。	延長反應時間，始能提高聚合度的聚合體。
聚合反應系中，除聚合體外，尚有單體存在。	聚合反應系中，存在各種不同分子量的聚合體。

行鏈鎖反應與行逐步反應而形成聚合體的分子量與反應時間的關係表示如圖 1-1。

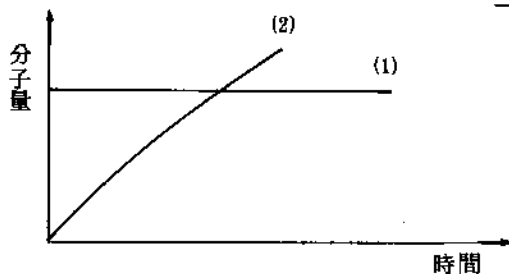


圖 1-1 聚合體分子量與反應時間

## 4. 依構造次元而分

- (1) 一次元聚合體 (one dimensional polymer): 分子呈線性結合, 如聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚醯胺等。
- (2) 二次元聚合體 (two dimensional polymer): 分子在同一平面上發展如層狀聚合體 (sheet polymer) 及梯狀聚合體 (ladder polymer), 天然的有石墨、雲母等。
- (3) 三次元聚合體 (three dimensional polymer): 分子在立體空間結合之聚合體, 為交連 (crosslinked) 或網狀 (network) 聚合體。如尿素甲醛樹脂、酚醛樹脂等。

## 5. 依構成成分而分

- (1) 單聚合體 (homopolymer): 僅含一種重複單元之聚合體。
- (2) 共聚合體 (copolymer): 含有二種或二種以上重複單元之聚合體。
- (3) 聚摻合體 (polymer blends 或 polyblends): 以物理方法將兩種或兩種以上化學結構不同的單聚合體或共聚合體密切混合, 以改善或得到某些特性。
- (4) 複合材料 (composites): 將兩種或兩種以上之不同性質或不同形狀的物質材料予以組合, 使單一物質成份相互發揮因組合而產生之複合效果, 成爲一種單一物質材料所無法具備之特性和機能之雜質材料者稱爲複合材料。

## 6. 依用途而分

- (1) 塑膠 (plastics)

## 6 高分子科學導論

- (2)橡膠 ( rubbers )
- (3)纖維 ( fibers )
- (4)塗料 ( paints )
- (5)黏著劑 ( adhesives )

### 7.依對熱之變化而分

- (1)熱塑性聚合體 ( thermoplastics ) : 於加熱、加壓下其軟化與流動性具可逆性之可塑性物質。
- (2)熱固性聚合體 ( thermosetting polymer ) : 初加熱加壓可軟化流動，隨後逐漸交連而硬化，為熱不可逆物質。若更進一步加熱熱固性聚合體最後將行裂化，如電氣設備短路時所散發出的臭味即為證明。

### 8.依分子量而分

- (1)高聚合體 ( high polymer ) : 指分子量在一萬以上者。常用的聚合體分子量約為  $10^6$  。
- (2)寡聚合體 ( oligomer ) : 一般指分子量一萬以下者。

### 9.依結晶性而分

- (1)結晶性聚合體 ( crystalline polymer ) : 實際上應為半結晶性 ( semi-crystalline )，因為 100 % 結晶性聚合體難以獲得。
- (2)非定形聚合體 ( amorphous polymer ) : 完全不結晶。

關於聚合體的命名法有如下三種：

#### 1.基於來源之命名法

最簡單而常用的命名法，係根據聚合體的來源而定。

當單體具有一取代基，或其為一個多字而成的名稱，抑或為一種不規則的名稱時，在英文上常將其原名予以括弧再加字首“聚”；如聚 ( 3 - 甲基 - 1 - 戊烯 ) [ poly ( 3 - methyl - 1 - pentene ) ]，聚氯乙炔 [ poly ( vinyl chloride ) ]。

許多由單獨的反應劑經合成法而製成的縮合聚合體，亦以相同的方法來命名。如聚醯胺及聚酯皆分別由胺基酸及羧酸來獲得。因此，由 6 - 胺基己酸合





越，價格便宜，自工業、國防、民生均可利用，甚至在人造內臟、血管等醫療方面，或人造衛星及太空船之製造，亦採用高分子物質材料。因為化學工業系統結構不斷的改進，而使石油化學工業在全世界各地大有發展，聚合體的生產量跟著急促上升，根據統計現今美國化學工程師中，竟有三分之一以上從事於高分子領域的工作，可見高分子科學對人類生活之重要性。

目前大部分化學家和化學工程師的工作多少與高分子科技（technology）有關，故他們稱此時代為高分子時代，實際上，人類是一直生活在高分子的時代中。

### 1-3 高分子工業

高分子工業依其性質可分為塑膠工業、橡膠工業及纖維工業。茲分述如下：

#### 1. 塑膠工業：

塑膠的應用非常廣泛，需要各種性質之配合及各種分子結構的變化，其應用條件為：

- (1)光學應用：透明而強韌者，如聚碳酸酯。
- (2)電學應用：為使介電損失降到最低點，結構須為低極性者，如聚四氟乙烯。
- (3)家庭應用：價廉且易於加工者，如聚氯乙烯。
- (4)薄膜塑膠：質軟而韌者，如聚乙烯。
- (5)工程塑膠：質硬而堅韌者，抗磨損性強，而且耐高低溫、耐天候、耐化學藥品或其他不利的環境。如耐龍、聚縮醛、聚碳酸酯、ABS、彎性聚氧化甲醛（PPO）及聚對苯丁烯酯（PBT）等均是。

#### 2. 橡膠工業：

一次世界大戰爆發時，德國和英、俄已可用二甲基丁二烯（dime-thyl-butadiene）合成低級橡膠了。1920年至1930年間所做的廣泛研究，更發現了丁二烯、苯乙烯以及丁二烯、丙烯腈的乳化共聚合反應，可合成人造橡膠。第二次世界大戰期間，美國化學工業被迫發展並改良合成聚合體。德國首